



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MÉXICO

FACULTAD DE INGENIERÍA

CENTRO INTERAMERICANO DE RECURSOS DEL AGUA

**TRATAMIENTO DE LIXIVIADO DE UN VERTEDERO DE
RESIDUOS SÓLIDOS URBANOS, CON PROCESO
COMBINADO DE TRATAMIENTO FÍSICOQUÍMICO,
CELDA GALVÁNICA Y GALVANO-FENTON**

PRESENTA

M. en C. A. RANULFO GÓMEZ BRAVO

DIRIGIDO POR:

DRA. VERÓNICA MARTÍNEZ MIRANDA

DRA. IVONNE LINARES HERNÁNDEZ

DRA. VIOLETA LUGO LUGO



TOLUCA, MÉXICO DE 19 DE ENERO DE 2018

Agradecimientos

Con respeto y afecto a mis tutoras: Dra. Verónica, Dra. Ivonne, Dra. Violeta. Por su tiempo, paciencia, tolerancia y conocimiento invertidos para apoyarme en este trabajo de investigación. Sin duda sus fortalezas unidas, tienen mucho por aportar a la investigación y a la formación de capital humano.

Al equipo revisor, a la Dra. Lucero, Dra. Lina. Aprecio su tiempo, disposición y conocimiento, para sus observaciones y recomendaciones: propositivas y oportunas, para ayudar a mejorar el trabajo realizado.

Al personal del Laboratorio de Calidad del Agua: Mtra. Ana Elisa; a los técnicos laboratoristas, Oscar y Elizabeth por su valioso apoyo y facilidades para las actividades dentro del laboratorio.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada, en el programa del Doctorado en Ciencias del Agua. CVU/Becario 372372/253383.

A la fundación “The 100,000 Strong in the Americas Initiative” por el financiamiento otorgado para el proyecto “Bridging the Americas: Promoting Global Solutions for Local Landfill Problems through Student Service and Learning”.

A la UAEMex por la beca de Estancia Corta a través de la Secretaría de Cooperación Internacional para la participación en XXI congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica.

A los municipios de Atlacomulco y de San Antonio la Isla por las facilidades otorgadas para visitar los vertederos de RSU en sus localidades.

Al ININ por el apoyo para la realización de los análisis de Microscopia Electrónica de Barrido, Análisis Elemental y Difracción de Rayos X.

A aquellos que ya no están en presencia física pero que con el recuerdo de su amor, continúan influyendo en mi búsqueda de oportunidades de superación.

Con gratitud y amor a Maru mi esposa, por su solidaridad y apoyo incondicionales.

Con amor a mis hijos: Lissette, Eduardo y Fabián Alejandro, mi motivación.

Con todo el gozo que generan en mí, a mis nietos: María José, Natalia, Emmanuel, Emiliano y Tonatiuh

Resumen

En el marco de esta investigación, se desarrolló el proyecto: “Bridging the Americas: Promoting Global Solutions for Local Landfill Problems through Student Service and Learning”, de participación académica tripartita (Universidad Autónoma del Estado de México; Universidad del Norte de Texas, Estados Unidos y Universidad Nacional La Plata, Argentina). Como parte de las actividades de “Bridging the Americas” se realizaron visitas a cada país participante con la finalidad de realizar un estudio comparativo en el manejo de los RSU y el tratamiento de los lixiviados. Los resultados y hallazgos, se discutirán en la sección 6.1.

El objetivo de esta investigación se centra en la implementación de un tratamiento fisicoquímico (TFQ), acoplado a una celda Galvánica (PG) y al proceso Galvano-Fenton (TGF) para reducir los contaminantes presentes en los lixiviados de un vertedero de RSU ubicado en el municipio de Atlacomulco Estado de México. Los lixiviados contienen grandes cantidades de materia orgánica; en su mayor parte, son sustancias húmicas junto con especies nitrogenadas, metales pesados, compuestos orgánicos como organoclorados, fenólicos, incluso plaguicidas residuales. El riesgo potencial de infiltración de estos contaminantes al subsuelo y hacia los mantos freáticos demandan la necesidad de tratamiento en un entorno de recursos económicos limitados.

El TFQ se realizó con CaCl_2 (28.3 g/L) e $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (11.7 g/L). Después de separar las fases por decantación el sobrenadante resultante fue tratado durante cinco horas por PG y por TGF, se evaluaron los pH de 2.8 y 5.0. Se utilizaron electrodos de Cu y Fe en una relación de superficie Cu/Fe de 4.1 y una relación peróxido/hierro de 1.19 g/L H_2O_2 / 267.2 mg/L Fe. La eficiencia de remoción del tratamiento acoplado TFQ-TGF en términos de la Demanda Química de Oxígeno (DQO) fue de 69%, Carbono Orgánico Total (COT) 78% y color 97 % a pH óptimo de 2.8. Los análisis de Infrarrojo, Fluorescencia y UV-Vis, demostraron una reducción gradual de las concentraciones de sustancias húmicas (SH's) presentes en los lixiviados.

El manejo de los vertederos de RSU requiere llevar acabo prácticas sustentables que generen recursos de bienestar económico, ambiental y social, a través de una administración profesional y de carrera.

Abstract

Within the framework of this research, the project "Bridging the Americas: Promoting Global Solutions for Local Landfill Problems through Student Service and Learning", was developed. With the tripartite academic participation (Autonomous University of the State of Mexico, University of North Texas, United States and National University La Plata, Argentina). As part of the "Bridging the Americas" activities, visits were made to each country in order to carry out a comparative study on the management of the RSU and the treatment of leachates. The results and findings will be discussed in section 6.1.

The objective of this research focuses on the implementation of a physicochemical treatment (PCT), coupled to a Galvanic cell (GP) and the Galvano-Fenton process (GFT) to reduce the contaminants present in the leachates of a landfill of USR located in the municipality of Atlacomulco State of Mexico. Leachates contain large amounts of organic matter; principally humic substances, nitrogenous species, heavy metals, organic compounds such as organochlorines, phenolics, even residual pesticides. The potential risk of infiltration of these pollutants to the subsoil and into the water demand the need for treatment in an environment of limited economic resources.

The PCT was performed with CaCl_2 (28.3 g / L) and $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (11.7 g / L). After separating the phases by decanting the resulting supernatant was treated for five hours by GP and by GFT, the pH of 2.8 and 5.0 were evaluated. Copper and iron electrodes were used in a Cu / Fe surface ratio of 4.1 and a H_2O_2 / Fe^{2+} ratio of 1.19 g/L H_2O_2 / 267.2 mg/L Fe. The removal efficiency of coupled treatments PCT- GFT in terms of the Chemical Oxygen Demand (COD) was 69%, Total Organic Carbon (TOC) 78% and color 97% at the optimum pH of 2.8. The Infrared, fluorescence and UV-Vis showed a gradual reduction of the concentrations of humic substances (HS's) present in the leachates.

The management of the landfills of USR requires carrying out the sustainable activities that generate resources of economic, environmental and social well-being, through professional and career management.

ÍNDICE GENERAL

Agradecimientos.....	i
Resumen.....	iii
Abstract.....	v
ÍNDICE GENERAL	vi
ÍNDICE DE TABLAS	ix
ÍNDICE DE FIGURAS	x
ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS	xiv
INTRODUCCIÓN	xvi
1. Marco teórico	1
1.1 Características físicas y químicas de los lixiviados	1
1.1.1 Substancias Húmicas en los lixiviados de RSU	3
1.2 Normatividad.....	4
1.3 Tratamiento de los lixiviados	6
1.3.1. Tratamientos biológicos para lixiviados.....	6
1.3.2 Tratamiento Físicoquímico (FQ) de lixiviados.....	7
1.3.3 Tratamientos electroquímicos para lixiviados	9
1.3.4 Estado del arte	13
1.3.5 Riesgos de contaminación de los mantos freáticos por acción de los lixiviados.....	20
2. JUSTIFICACIÓN	22
3. HIPÓTESIS	24
4. OBJETIVOS.....	24
4.1 Objetivo general	24
4.2 Objetivos particulares	24
5. METODOLOGÍA	25
5.1 Muestreo	27
5.2 Caracterización físicoquímica e instrumental del lixiviado	27
5.3 Tratamiento físicoquímico	29
5.4 Tratamiento Galvánico.....	29
5.5 Tratamiento por Galvano-Fenton (TGF)	31
5.6 Caracterización de lixiviado tratado.....	31
5.7 Caracterización de los lodos.....	31
5.8 Caracterización de los electrodos	31

6. Resultados y Discusión	32
6.1 Estudio comparativo en el manejo de los vertederos de RSU y lixiviados en el Estado de México y en Denton, Texas.....	32
6.2 Ubicación del vertedero.....	35
6.3 Caracterización fisicoquímica del lixiviado.....	36
6.3.1 pH.....	38
6.3.2 Conductividad eléctrica y sólidos totales	40
6.3.3 Alcalinidad	41
6.3.4 Acidez.....	43
6.3.5 Carbono inorgánico, orgánico y total	43
6.3.6 Demanda Química de Oxígeno (DQO)	44
6.3.7 Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO ₅)	44
6.3.8 Cloruros.....	46
6.3.9 Sulfatos y fosfatos.....	46
6.3.10 Nitrógeno, N-NH ₄ ⁺	47
6.3.11 Metales.....	48
6.4 Tratamiento fisicoquímico (TFQ)	50
6.4.1 Espectroscopia por Fluorescencia del efluente proveniente del TFQ	54
6.4.2 Cinética del tratamiento fisicoquímico (TFQ)	55
6.5 Proceso Galvánico (PG).....	59
6.5.1 Cinética de DQO	59
6.5.2 Cinética de COT	60
6.5.3 Cinética de Color (Unidades PtCo)	61
6.6 Sistema Galvan - Fenton	66
6.6.1 Cinética de DQO	67
6.6.2 Cinética del COT	68
6.6.3 Cinética de color (U PtCo)	68
6.7 Resumen de las constantes cinéticas y coeficientes de correlación de los procesos galvánico y Galvano-Fenton	70
6.8 Eficiencias de remoción de los parámetros de monitoreo del tratamiento acoplado	73
6.9 UV-Vis.....	76
6.10 Análisis de Fluorescencia 3D.....	77
6.10.1 Fluorescencia de la Muestra de lixiviado crudo	79

6.10.2 Fluorescencia de la muestra de lixiviado después del tratamiento fisicoquímico (TFQ)	80
6.10.3 Fluorescencia de la muestra de lixiviado después del tratamiento por Galvano Fenton (TGF).....	82
6.10.4 Fluorescencia de la muestra de lixiviado después del tratamiento por Galvano Fenton (TGF) después de la precipitación en medio alcalino	83
6.11 Análisis por Infrarrojo de lixiviado en sus etapas de tratamiento y sedimentos generados	85
6.11.1 Análisis por Infrarrojo de Sedimentos resultantes de los tratamientos de lixiviados	85
6.11.2 Análisis por Infrarrojo del lixiviado antes y después de sus tratamientos.....	87
6.11.3 Discusión general del análisis por fluorescencia vs. infrarrojo (IR) en muestras crudas y tratadas de lixiviado de relleno de RSU	91
6.12 Análisis por MEB y EDS de los lodos residuales	93
6.13 Cuantificación de los lodos generados en TFQ y TGF a pH 2.8.....	96
6.14 Difractogramas de los lodos generados en TFQ, TGF y PG a pH 2.8	97
7. Conclusiones.....	100
8. REFERENCIAS	102
9. Reconocimientos	116
10. Anexo 1. Cálculo de CO₂ libre	121
11. Anexo II. Definiciones.....	122

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Clasificación de lixiviados de RSU con respecto al tiempo (Adhikari y Khanal 2015)	1
Tabla 2. Composición fisicoquímica de lixiviados modificado de Renou, et al (2008)	2
Tabla 3. Sesiones contenidas en la “Ley para evitar, recuperar y disponer los residuos en Alemania, 1994”	4
Tabla 4. Normatividad Internacional y Mexicana, en términos del manejo de RSU y lixiviados.....	5
Tabla 5. Potenciales estándar de reducción a 25 ⁰ C (Chang y Goldsby, 2014).....	10
Tabla 6 Parámetros termodinámicos para la mineralización de compuestos orgánicos, E^0 y $\Delta E^0_{\text{celda}}$, (Comninellis, 2010)	11
Tabla 7 Eficiencias de remoción DQO, COT y color de procesos de tratamiento electroquímico y electrolítico en lixiviados de RSU	18
Tabla 8: Eficiencias de remoción DQO, COT y color de procesos electroquímicos de un lixiviado y agua residual	20
Tabla 9. Parámetros fisicoquímicos utilizados en la caracterización del lixiviado	27
Tabla 10.- Características generales entre dos vertederos en el Valle de Toluca, Estado de México y dos vertederos en el Estado de Texas, EUA	34
Tabla 11. Comparativo entre los sistemas de administración y de gobierno de los estados de Texas, EUA y del Estado de México, México, que inciden en el manejo municipal de los RSU.....	35
Tabla 12. Parámetros fisicoquímicos determinados en las muestras de lixiviado de RSU de Atlacomulco, Edo. Méx.	37
Tabla 13. Comparación de la conductividad electrolítica (CE) estudiada en Taiwán por Fan et al., (2006) y referida al relleno de Atlacomulco	40
Tabla 14. Tabla comparativa de la caracterización fisicoquímica de lixiviados de acuerdo a su antigüedad en un relleno de Laogang, Shangai (Ziyang et al., 2009) y el presente estudio	43
Tabla 15. Parámetros fisicoquímicos del lixiviado antes y después de TFQ.....	51

Tabla 16. Algunos parámetros caracterizados antes y después de la cinética de DQO y COT en muestra de lixiviado del 11 de enero de 2016.....	57
Tabla 17. Resumen comparativo de tratamientos fisicoquímicos (TFQ) a lixiviados aplicados de forma individual o combinada con otros procesos de tratamiento.....	58
Tabla 18. Tabla resumen de las constantes cinéticas de DQO, COT y Color (unidades PtCo), de los procesos Galvánico y Galvano-Fenton a pH 2.8 y pH 5.0.....	70
Tabla 19. Constantes de velocidad reportadas en diferentes estudios electroquímicos para la oxidación de contaminantes orgánicos y lixiviados.....	71
Tabla 20. Análisis comparativo de Fluorescencias en el análisis de lixiviado crudo de RSU, después del TFQ y TGF.....	78
Tabla 21. Resumen de análisis de IR de sedimentos del tratamiento de lixiviados (números de onda cm^{-1}).....	86
Tabla 22. Resumen del análisis de IR de lixiviados por etapa de tratamiento (números de onda cm^{-1}).....	88
Tabla 23. Análisis elemental de los lodos obtenidos en el TFQ, TGF y PG.....	94
Tabla 24. Análisis elemental de la superficie de los electrodos de Cu después del TGF a pH 2.8 y PG a pH 2.8.....	96
Tabla 25. Cuantificación de los lodos generados en los procesos de TFQ y TGF Vs. los lodos generados en el sistema de lodos activados y reactor anaerobio UASB.....	97

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 Clasificación general de los procesos electroquímicos de oxidación avanzada.....	9
Figura 2. Etapas de la metodología establecida para el tratamiento acoplado.....	25
Figura 3. Diagrama de bloques en detalle de la metodología del proyecto.....	26
Figura 4. Esquema del arreglo de la celda Galvánica para el Proceso Galvánico y Tratamiento Galvano-Fenton.....	30
Figura 5. Ubicación del vertedero de RSU en Atlacomulco.....	36
Figura 6. Valores de pH en función de la antigüedad de rellenos. Elaboración propia con datos del artículo de Renau et al. (2008).....	38

Figura 7. Diagramas de distribución de especies de componentes solubles en la muestra de lixiviado	39
Figura 8. Diagrama de especiación de carbonatos y bicarbonatos	42
Figura 9. Diagrama de especiación de calcio y magnesio como carbonatos	42
Figura 10. Valores de DQO en función de la antigüedad de rellenos. Elaboración propia con datos de Renou et al. (2008).....	44
Figura 11 Valores de DBO ₅ en función de la antigüedad de rellenos. Elaboración propia con valores reportados por Renou et al. (2008)	45
Figura 12. Valores de la relación DBO ₅ /DQO en función de la antigüedad de rellenos. Elaboración propia con datos de Renou et al. (2008)	45
Figura 13. Diagrama de distribución de especies del ión sulfato	46
Figura 14. Diagrama de distribución de especies del ión fosfato	47
Figura 15.- Diagrama de distribución de especies del nitrógeno amoniacal	48
Figura 16. Diagrama de distribución de especies del calcio.....	49
Figura 17. Diagrama de distribución de especies del magnesio	49
Figura 18. Diagrama de distribución de especies del Fe ²⁺	50
Figura 19. Diagrama de distribución de especies del ión HCO ₃ ⁻	53
Figura 20. Matriz de Emisión-Excitación de material sobrenadante después de tratamiento fisicoquímico con R40; a) Proyección horizontal de la Matriz Emisión- Excitación a pH 3.0 b) Proyección vertical de la Matriz Emisión- Excitación a pH 3.0	55
Figura 21. Resultados de las pruebas del tratamiento fisicoquímico: a) tratada con R40, muestra materia suspendida y precipitada; b) con R40 y R57, muestra materia precipitada	55
Figura 22. Proceso de precipitación gradual en el tratamiento fisicoquímico de lixiviado ...	56
Figura 23. Cinética de DQO del tratamiento fisicoquímico de lixiviado	56
Figura 24. Cinética de COT de tratamiento fisicoquímico de lixiviado	57
Figura 25. Cinética de la DQO, de orden cero para el tratamiento Galvánico de lixiviado a pH 2.8 y pH 5.0.....	60
Figura 26. Cinética de COT, de orden cero para el tratamiento Galvánico de lixiviado a pH 2.8 y pH 5.0.....	61
Figura 27. Cinética de Color (unidades PtCo), de orden cero para el lixiviado en el proceso Galvánico a pH 2.8 y pH 5.0.....	62

Figura 28. Comportamiento de los valores de pH durante el proceso Galvánico (PG) y Galvano-Fenton (TGF) a pH inicial de 2.8 y 5.0.....	63
Figura 29. Cinética de DQO, de segundo orden, en el tratamiento de lixiviados mediante el proceso Galvano-Fenton a pH 2.8 y pH 5.0.....	67
Figura 30. Cinética de COT, de segundo orden en el tratamiento de lixiviado mediante el proceso Galvano-Fenton a pH 2.8 y pH 5.0.....	69
Figura 31. Cinética de Color (unidades PtCo), de segundo orden, en el tratamiento de lixiviado mediante el proceso Galvano-Fenton a pH 2.8 y pH 5.0.....	69
Figura 32. Eficiencias de remoción de DQO por los proceso Galvánico y Galvano-Fenton a pH 2.8 y pH 5.0 así como de los procesos acoplados.....	74
Figura 33. Eficiencias de remoción de COT por proceso Galvánico y Galvano-Fenton a pH 2.8 y pH 5.0 así como de los procesos acoplados.....	74
Figura 34. Eficiencias de remoción de color por los proceso, Galvánico y Galvano-Fenton a pH 2.8 y pH 5.0 así como de los procesos acoplados.....	75
Figura 35. Comparativo de valores finales de parámetros de DQO, COT y Color en cada proceso a partir del lixiviado crudo	75
Figura 36. Espectros UV-Vis de lixiviado crudo, muestra después del TFQ, muestra del tratamiento combinado TFQ+TGF pH2.8 S-P y muestra TFQ+TGF pH2.8 D/P	77
Figura 37. Matriz Emisión-Excitación, muestra de lixiviado sin tratamiento, a) proyección horizontal MEE, muestra a pH 3, b) proyección vertical de la MEE de la muestra a pH 3, c) Proyección horizontal de la MEE, muestra sin acidificar, d) proyección vertical de muestra sin acidificar.....	80
Figura 38. Imágenes fluorescencia en matriz Emisión-Excitación de muestra con tratamiento Fisicoquímico. a) Proyección horizontal MEE, muestra a pH 3, b) Proyección vertical de la MEE de la muestra a pH 3, c) Proyección horizontal de la MEE, muestra sin acidificar, d) Proyección vertical de muestra sin acidificar.....	81
Figura 39. Matriz Emisión-Excitación de muestra de lixiviado con tratamiento Galvano-Fenton, a) proyección horizontal MEE, muestra a pH 3, b) proyección vertical de la MEE de la muestra a pH 3, c) Proyección horizontal de la MEE, muestra sin acidificar, d) proyección vertical de muestra sin acidificar.....	82

Figura 40. Matriz Emisión-Excitación de muestra lixiviado con tratamiento Galvano Fenton después de precipitación con NaOH, a) proyección horizontal MEE, muestra a pH 3, b) proyección vertical de la MEE de la muestra a pH 3, c) Proyección horizontal de la MEE, muestra sin acidificar, d) proyección vertical de muestra sin acidificar.....	83
Figura 41. Espectro de IR de los lodos generados durante los tratamientos fisicoquímico, Galvanico y Galvano-Fenton.	87
Figura 42. Espectro de IR de lixiviado de vertedero de RSU: lixiviado sin tratamiento (crudo), después de tratamiento fisicoquímico (TFQ), Tratamiento Galvano-Fenton (G-F) y con TGF después de precipitar (G-F D/P)	89
Figura 43. Fórmulas generales de a) ácidos húmicos (AH) y b) fúlvicos (AF) (Stevenson, 1994).	90
Figura 44. Amino ácidos fluorescentes constituyentes de proteínas a) Tirosina, b) Triptofano y c) Fenilalanina.....	90
Figura 45. Microscopías electrónicas de barrido (MEB) y análisis de energía dispersiva (EDS) de las muestras de los lodos obtenidos en los diferentes tratamientos a) TFQ, b) TGF y c) PG	93
Figura 46. Imágenes de MEB y EDS de la superficie del cátodo de Cu en a)TGF a pH 2.8 y b) PG a pH 2.8	95
Figura 47. Difractograma de los lodos generados durante el Tratamiento Fisicoquímico (TFQ) de lixiviados de vertedero de RSU	98
Figura 48. Difractograma del lodo generado en el tratamiento por Galvano-Fenton (TGF) de lixiviados de vertedero de RSU.....	99
Figura 49. Difractograma del lodo generado durante el tratamiento por proceso Galvánico (PG) de lixiviados de vertedero de RSU.....	99

ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS

AGV	Ácidos Grasos Volátiles
AH	Ácidos Húmicos
AF	Ácidos Fúlvicos
COT	Carbono Orgánico Total
CAG	Carbón Activado Granular
CE	Conductividad Eléctrica
DDB	Diamante Dopado con Boro
DQO	Demanda Química de Oxígeno
DBO₅	Demanda Biológica de Oxígeno
EDOMEX	Estado de México
EF	Electro Fenton
FEQ	Fotoelectroquímico
fem	Fuerza electromotriz
IR	Infrarrojo
MO	Materia Orgánica
N-NH₄⁺	Nitrógeno Amoniacal
NTK	Nitrógeno Total Kjeldahl
POA	Proceso de Oxidación Avanzado
REDOX	Óxido Reducción
RSU	Residuos Sólidos Urbanos
SBR	Reactor Secuencial en Batch
SS	Sólidos Suspendidos
SST	Sólidos Disueltos Totales
SD	Sólidos Disueltos
SDT	Sólidos Disueltos Totales
ST	Sólidos Totales
TFQ	Tratamiento Físicoquímico
TB	Tratamiento Biológico
UV	Ultravioleta

SIGLAS

CERCLA	Comprehensive Environmental Response, Compensation and Liability Act
CRETIB	Corrosivo, Reactivo, Tóxico, Infeccioso y Biológico
LGPGIR	Ley General para la Prevención y Gestión Integral de los Residuos (México)
NOM	Norma Oficial Mexicana
OCDE	Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económico
RCRA	Resource Conservation and Recovery Act (USA)
SEMARNAT	Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales
SNIARN	Sistema Nacional de Información Ambiental y Recursos Naturales
SARA	Superfund Amendments and Reauthorization Act (USA)
WARDA	Waste Avoidancy, Recovery and Disposal Act (Alemania)

INTRODUCCIÓN

En el país, y de manera particular en el Estado de México (EDOMEX) existe una cultura limitada del manejo adecuado de los Residuos Sólidos Urbanos (RSU), los cuales son mezclados sin clasificar desde su origen. El destino de estos residuos pueden ser los rellenos sanitarios, los sitios controlados y todavía en muchos casos son los sitios irregulares (llamados tiraderos a cielo abierto). Según cifras de la SEMARNAT (2013), el EDOMEX es el mayor generador de RSU del país (16% del total), con un crecimiento promedio anual estimado del 2.5% entre 2001 y 2011, y del que se ha disminuido el porcentaje de RSU en sitios irregulares en un 34 % desde 1998 al 2012. Según cifras del Diagnóstico Ambiental de las 16 Regiones del Estado de México (Secretaría del Medio Ambiente, 2012), la región Toluca (XIII) genera el 6.9% de las 13,995 ton/día, de los cuales el 22.5% es destinado a sitios controlados, el 76.4% a sitios en proceso de saneamiento y el 1% a disposición inadecuada. En **las regiones¹ II (Atlacomulco), VII (Lerma) y XIII (Toluca)** que conforman el Valle de Toluca, se ha buscado evidencia documental en cuanto al tratamiento de los lixiviados en cualquiera de sus fuentes para evitar la afectación del entorno y del agua subterránea como fuente de abastecimiento para uso y consumo humano; sin que se haya tenido éxito.

El municipio de Atlacomulco tiene un Centro de Captación de RSU que cuenta con un relleno sanitario sin clasificación de residuos donde se han acumulado los desechos de esta entidad de los últimos 8 años, el cual fue clausurado en enero del 2017, éste genera lixiviados que son contenidos en una pequeña represa, sin recibir tratamiento. En el 2016 iniciaron actividades en el Centro de Tratamiento Integral de Residuos Sólidos Urbanos donde se aplicaron los principios de construcción y operación de los rellenos sanitarios orgánicos para la generación de biogás, electricidad, fertilizantes orgánicos y un invernadero para el aprovechamiento del dióxido de carbono. También se tiene una base de

¹ **Región II:** Acambay, Aculco, Atlacomulco, Chapa de Mota, Ixtlahuaca, Jilotepec, Jiquipilco, Jocotitlán, Morelos, El Oro, Polotitlán, San Felipe del Progreso, San José del Rincón, San José del Rincón, Soyaniquilpan de Juárez, Temascalcingo y Timilpan; **Región VII:** Atizapan, Calpulhuac, Lerma, Ocoyoacac, Otzolotepec, San Mateo Atenco, Temoaya, Tianguistenco, Xalatlaco y Xonacatlán; **Región XIII:** Almoloya de Juárez, Almoloya del Río, Calimaya, Chapultepec, Metepec, Mexicalcingo, Rayón, San Antonio La Isla, Tenango del Valle, Texcalyacac, Toluca y Zinacantepec. (Diagnóstico Ambiental de las dieciséis Regiones del Estado de México, Junio de 2008)

macrocelda que está protegida con una geomembrana, donde se depositan los RSU con la finalidad de prevenir la infiltración de los lixiviados al subsuelo y con la opción de que sean incorporados en el tratamiento de residuos orgánicos, así mismo se cuenta con un quemador de plumas de ave para la obtención de carbono (Ayuntamiento de Atlacomulco, 2015 y Asociación Mexicana de Biomasa y Biogás, A.C., 2015).

Es así que, el objetivo de este proyecto de investigación consistió en el tratamiento de lixiviados generados en el Centro de Captación de Residuos Sólidos Urbanos de Atlacomulco, por medio de un sistema acoplado de Tratamiento Fisicoquímico (TFQ), Galvánico y de Galvano Fenton. Inicialmente, con el TFQ se elimina la carga inorgánica y parte de la materia orgánica por precipitación química para lo cual se aplica una combinación de Ca(OH)_2 y CaCl_2 . En la siguiente etapa se aprovechó el principio de Celda Galvánica, el cual es un sistema electroquímico que genera energía eléctrica y que a su vez remueve la materia orgánica presente en los lixiviados del RSU. Y en una tercera etapa mediante el proceso Galvano Fenton fue posible conseguir la degradación total o parcial de materia orgánica compleja. Estos tratamientos fueron aplicados con la finalidad de disminuir la Demanda Química de Oxígeno (DQO) de los lixiviados y de esta manera proponer una novedosa alternativa para salvaguardar la calidad del suelo y los recursos hídricos, promoviendo la aplicación de tecnologías sustentables.

1. Marco teórico

1.1 Características físicas y químicas de los lixiviados

Un lixiviado, es un efluente líquido, que pasa a través de los residuos depositados en un vertedero de RSU, debido a la infiltración de agua de lluvia e hidrólisis de desechos, provenientes de los residuos y emanados por el relleno o vertedero (Sanjay 2014).

Los lixiviados contienen grandes cantidades de materia orgánica; que en su mayor parte son: sustancias húmicas con especies nitrogenadas, metales pesados, compuestos orgánicos como organoclorados, fenólicos e incluso plaguicidas. Sus características fisicoquímicas están representadas típicamente por la DQO, COT, DBO₅, índice de biodegradabilidad (relación DBO₅/DQO), pH, Sólidos Suspendidos (SS), Nitrógeno Amoniacal (N-NH₄⁺), Nitrógeno Total Kjeldahl (NTK), materia microbiológica, turbidez y contenido de metales. En la Tabla 1 muestra la clasificación general de los lixiviados y se detalla cómo la antigüedad del vertedero influye en su composición fisicoquímica (Adhikari y Khanal 2015).

Tabla 1. Clasificación de lixiviados de RSU con respecto al tiempo (Adhikari y Khanal 2015)

Parámetro	Joven < 5 años	Medio de 5-10 años	Viejo > 10 años
pH	< 6.5	6.5 – 7.5	> 7.5
DQO (mg de O ₂ /L)	> 10,000	4,000 – 10,000	< 4,000
DBO ₅ /DQO	> 0.3	0.1 – 0.3	< 0.1
Compuestos orgánicos	80% AGV	5 – 30% AGV + AH & AF	AH & AF
Metales pesados (mg/L)	Medio	Bajo	Bajo
Biodegradabilidad	Alta	Media	Baja

La generación de lixiviados en un vertedero depende de varios factores: su edad, naturaleza de los RSU, contenido de humedad, grado de compactación, condiciones climáticas. En la Tabla 2 se muestran los parámetros básicos de lixiviados en función de su edad (Renou et al., 2008).

Tabla 2. Composición fisicoquímica de lixiviados modificado de Renou, et al (2008)

Edad	Ubicación del relleno de RSU	DQO	DBO	DBO/DQO	pH	SS	NTK	N-NH ₄ ⁺
		mg / L				mg / L		
MA-O	Atlaconulco	9,662	276.9	0.028	8.7	123	-	1975
Y	Canada	13800	9660	0.70	5.8	-	212	42
Y	Canada	1870	90	0.05	6.58	-	75	10
Y	China, H.K.	15700	4200	0.27	7.7	-	-	2260
Y	China, H. K.	17000	7300	0.43	7.0 - 8.3	>5000	3200	3000
Y		13000	5000	0.38	6.8 - 9.1	2000	11000	11000
Y		50000	22000	0.44	7.8 - 9.0	2000	13000	13000
Y	China, Mainland	1900 - 3180	3700 - 8890	0.36 - 0.51	7.4 - 8.5	-	-	630 - 1800
Y	Greece	70900	26800	0.38	6.2	950	3400	3100
Y	Italy	19900	4000	0.20	8	-	-	3917
Y	Italy	10540	2300	0.22	8.2	1666	-	5210
Y	South Korea	24400	10800	0.44	7.3	2400	1766	1682
Y	Turkey	16200 - 20000	10800 - 11000	0.55 - 0.67	7.3 - 7.8	-	-	1120 - 2500
		35000 - 50000	21000 - 25000	0.5 - 0.6	5.6 - 7.0	-	-	2020
Y	Turkey	35001 - 50000	21001 - 25000	0.5 - 0.7	5.6 - 7.1	2630 - 3930	2370	2020
Y	Turkey	10750 - 18420	6380 - 9660	0.52 - 0.59	7.7 - 8.2	1013 - 1540	-	1946 - 2002
MA	Canada	3210 - 9190	-	-	6.9 - 9.0	-	-	-
MA	China	5800	430	0.07	7.6	-	-	-
MA	China, H. K.	7439	1436	0.19	8.22	784	-	-
MA	Germany	3180	1060	0.33	-	-	1135	884
MA	Germany	4000	800	0.20	-	-	-	800
MA	Greece	5350	1050	0.20	7.9	480	1100	940
MA	Italy	5050	1270	0.25	8.38	-	1670	1330
MA	Italy	3840	1200	0.31	8	-	-	-
MA	Poland	1180	331	0.28	8	-	-	743
MA	Taiwan	6500	500	0.08	8.1	-	-	5500
MA	Turkey	9500	-	-	8.15	-	1450	1270
O	Brazil	3460	150	0.04	8.2	-	-	800
O	Estonia	2170	800	0.37	11.5	-	-	-
O	Finland	556	62	0.11	-	-	192	159
O	Finland	340 - 920	84	0.09 - 0.25	7.1 - 7.6	-	-	330 - 560
O	France	500	7.1	0.01	7.5	130	540	430
O	France	100	3	0.03	7.7	13 - 1480	5 - 960	0.2
O	France	1930	-	-	7	-	-	295
O	Malaysia	1533 - 2580	48 - 105	0.03 - 0.04	7.5 - 9.4	159 - 233	-	-
O	South Korea	1409	62	0.04	8.57	404	141	1522
O	Turkey	10000			8.6	1600	1680	1590

Símbolos: **Y** = Joven, **MA** = Edad mediana, **O** = Viejo, **NTK** = Nitrógeno Total Kjeldal **HK**: Hong Kong

1.1.1 Substancias Húmicas en los lixiviados de RSU

Los lixiviados en vertederos viejos contiene altos niveles de sustancias orgánicas tales como ácidos húmicos (AH) y ácidos fúlvicos (AF). Los AH y AF junto con las huminas forman las tres fracciones principales de las sustancias húmicas (SH) en suelos y sedimentos (Martín, 2011). Las sustancias húmicas (SH) están compuestas de estructuras complejas de ácidos orgánicos polimerizados, ácidos carboxílicos y carbohidratos. Las sustancias de alto peso molecular tipo AH disminuyen con el tiempo y, los materiales fúlvicos de tamaño intermedio, como grupos carboxílicos de alta densidad e hidroxilos aromáticos, y su peso molecular decrece significativamente (Adhikari y Khanal, 2015). El orden de disminución de los compuestos orgánicos con respecto al tiempo es el siguiente: ácidos grasos volátiles, aldehídos y aminoácidos de bajo peso molecular, péptidos, AH y AF. Los AF se caracterizan por un mayor número de grupos funcionales tipo carboxílico y relativamente pocos grupos fenólicos comparado con los AH (Wu et al., 2012).

Rodríguez y Núñez (2009) destacan la capacidad de las sustancias húmicas para formar complejos con iones metálicos como el Fe^{3+} , Al^{3+} y Cu^{2+} ; así como la mayor facilidad de coagulación del Fe^{3+} y Al^{3+} con los AH con respecto a los AF, con el Fe^{3+} a valor de pH ácido (Long et al., 2017), además el Ca^{2+} forma complejos tanto con los AH como con los AF (Ouatame, 1999). Por su parte Renou (2008) cita la precipitación de AH en el tratamiento con CaO.

El pH de los lixiviados se encuentra generalmente entre 4.5 y 9 dependiendo de su edad. El pH de los lixiviados jóvenes es menor de 6.5 mientras que el de los viejos tiende a valores mayores a 7.5. Mientras en la fase metanogénica, al tiempo que los ácidos son consumidos por bacterias metanogénicas el valor del pH aumenta. El valor del pH incrementa con la disminución de los ácidos grasos volátiles libres parcialmente ionizados. Y con el incremento del valor de pH, la solubilidad de los metales disminuye (Adhikari y Khanal., 2015), así mismo se favorece la sorción y precipitación de macrocomponentes inorgánicos y el acomplejamiento con la materia orgánica disuelta (Adhikari y Khanal., 2015).

1.2 Normatividad

Existe una interrelación entre las políticas nacionales de algunos países y las directrices o lineamientos establecidos por organismos multilaterales de los que forman parte; tal es el caso de los países integrados a la Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económico (OCDE), del que forman parte países como Alemania, Estados Unidos y México, creando una estrecha relación entre los productos que se comercializan, junto con sus empaques y la consecuente generación de residuos, los cuales al ser dispuestos en rellenos de RSU contribuirán a la generación de lixiviados.

En Alemania (1994), la legislación de los residuos se lleva a cabo por la Ley para Evitar, Recuperar, y Disponer los Residuos (WARDA por sus siglas en inglés; Sept 27, 1994; (Cortinas, 2001), cuyo contenido se presenta en la Tabla 3.

Tabla 3. Sesiones contenidas en la “Ley para evitar, recuperar y disponer los residuos en Alemania, 1994”

Secciones de la ley	Contenido	Enfoque
Primera	Las medidas para evitar, recuperar y disponer los residuos	Disposiciones generales
Segunda	Los principios básicos, y las obligaciones	Productores y Poseedores de Residuos y Partes Responsables de su Manejo
Tercera	Concepto de Responsabilidad sobre el Producto (Responsabilidad Extendida del Fabricante)	Diseño y etiquetado del producto, para manejo y disposición.
Cuarta	Planeación de Responsabilidades	Regulación, Planeación y la Autorización de las instalaciones

En los Estados Unidos de América (EUA), los RSU y los residuos peligrosos, son legislados desde 1976 a nivel federal con una gestión descentralizada, por la Ley de Conservación y Recuperación de Recursos (RCRA por sus siglas en inglés). En las disposiciones generales declara su propósito de prevenir riesgos a la salud y al medio ambiente.

En 1980 surge la Ley Detallada de Respuesta, Compensación y Responsabilidad Ambiental (CERCLA por sus siglas en inglés), misma que fue reformada en 2002 dando lugar a la Ley de Reformas al Superfondo y Reautorización (SARA por sus siglas en inglés), en las que se

plantean las disposiciones relativas a los niveles de limpieza que se deben tener en los sitios contaminados y los mecanismos para financiar la limpieza de tales sitios.

En la Tabla 4 se presenta un comparativo general entre la legislación de los EUA, Alemania y México.

Tabla 4. Normatividad Internacional y Mexicana, en términos del manejo de RSU y lixiviados

	Alemania	EUA	México
Año de Inicio	1994	1976	2003
Leyes y Reglamentos	Ley para Evitar, Recuperar y Disponer de los Residuos	RCRA (1976), CERCLA (1980), SARA (2002)	LGPGIR y su reglamento, NOM-083-SEMARNAT 2003, NOM-052-SEMARNAT-2005, NOM-001-SEMARNAT-1996, NOM-127-SSA1- 1994
Enfoque	Preventivo, obligaciones de generadores y poseedores de residuos	Preventivo de riesgos a la Salud y Medio Ambiente y correctivo en sitios contaminados	Manejo de RSU, define los lixiviados, su riesgo Ambiental y su análisis CRETIB. Límites max en descargas de aguas residuales y de agua para consumo humano
Observaciones	Regula, planea y Autoriza instalaciones, promueve usar tecnología de punta	Descentralizado. Asistencia técnica y financiera a estados con planes de manejo autorizado	Criterios técnicos de rellenos sanitarios. Remediación. Implementación limitada económicamente

En México la legislación existente se enfoca en el manejo de los RSU y de manera indirecta a sus lixiviados. La NOM-083-SEMARNAT-2003, establece las especificaciones para los sitios de disposición final de RSU, desde la selección del sitio hasta su clausura. La Norma Oficial Mexicana, NOM-001-SEMARNAT-1996 establece los límites máximos de contaminantes en descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales; las infiltraciones se consideran descargas en esta NOM y aguas subterráneas en territorio mexicano son parte de las aguas nacionales del país. Si las infiltraciones llegan al agua subterránea y a su vez, a algún pozo de extracción para consumo humano, los límites permisibles quedan establecidos en la NOM-127-SSA1-1994.

En 2003 se crea la Ley General para la Prevención y Gestión Integral de los Residuos (LGPGIR) contempla en su Art. 5 Fracc. XVI, la definición de lixiviados y de su riesgo ambiental, y en la Fracc. VII del mismo, establece la evaluación del riesgo ambiental.

El reglamento de la LGPGIR en su capítulo 1 explica sobre la identificación de residuos peligrosos, Art. 35 define las características de peligrosidad con base al análisis CRETIB, para los lixiviados generados por RSU, aplica la toxicidad y lo biológico-infeccioso (NOM-052-SEMARNAT-2005). Artículos relacionados en el reglamento son: 138; sec. III; 140, 141, 142. Los 143 y 147 manejan la remediación del suelo (Reglamento de la LEGPGIR, DOF 30-11-2006).

1.3 Tratamiento de los lixiviados

Los constituyentes de los lixiviados y la concentración de los mismos restringen en gran medida la operación de los bioreactores en especial por la presencia de ion amonio, metales pesados y salinidad que inhiben la actividad de los microorganismos anaeróbicos (Jun et al., 2013). La aplicación de biotratamientos es a menudo restringida a contaminantes biodegradables (Lin et al., 2010), por lo que el tratamiento de los lixiviados es complicado, caro y generalmente requiere de la aplicación de varios procesos (Shouliang et al., 2008), como los procesos de oxidación avanzada, en los que el radical libre hidroxilo es usado como un fuerte oxidante para destruir compuestos orgánicos complejos, tales como el proceso Fenton clásico ($(\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+})$), que puede ser asistido eléctricamente para el proceso Electro-Fenton (Suresh et al., 2016). Otros procesos usados en el tratamiento de los lixiviados son los métodos electroquímicos, que se caracterizan porque el principal reactivo es el electrón, y reportan ser efectivos en la remoción de contaminantes orgánicos (Ramprasad y Gopalakrishna, 2013).

1.3.1. Tratamientos biológicos para lixiviados

El método biológico es el comúnmente utilizado para el tratamiento de lixiviados; que es insuficiente para cumplir los requerimientos de calidad de efluente debido a la presencia de constituyentes tóxicos disueltos, entre los que se pueden encontrar: BTEX's (Benceno, Tolueno, Etilbenceno y Xilenos), PAH (Hidrocarburos Policíclicos Aromáticos), fenoles, plaguicidas clorados y organofosforados (Sanjay, 2013).

El proceso de descomposición biológica del lixiviado en un vertedero sigue cuatro etapas: la aeróbica; hidrólisis y fermentación; anaeróbica acetogénica; y anaeróbica metanogénica. Cada fase es dinámica y depende de que la etapa previa haya creado el ambiente adecuado, y en consecuencia la efectividad del método empleado depende del lixiviado (Sanjay, 2013).

Chung et al. (2015) reportaron que la estabilización de rellenos genera altas concentraciones de amonio. La investigación se centró en la eliminación del amonio de un relleno en Asan Corea, 7 años después de su cierre. El tratamiento se realizó en dos etapas: la primera en un reactor secuencial en batch (SBR) fuera de sitio y el lixiviado resultante pasó a la segunda etapa donde fue recirculado en el relleno; eliminaron casi total de amonio, de nitritos y nitratos formados. La DQO disminuyó aproximadamente un 10%.

Ye et al. (2014) estudiaron el tratamiento de lixiviados de una planta de incineración de RSU, mezclándolos con el influente de la planta de tratamientos de aguas residuales municipales en Yundag China. El lixiviado se pretrató por coagulación – floculación, seguido por la extracción de amoniaco a $\text{pH} > 12$. El efluente del pretratamiento se mezcló en una relación 1:1 con agua residual. Se redujo 75.8% de la DQO con una concentración inicial de 9309 mg/L, en su primera etapa y en la segunda descendió a 60 mg/L.

1.3.2 Tratamiento Fisicoquímico (FQ) de lixiviados

Los procesos químicos junto a varios procesos físicos han sido aplicados en el tratamiento de aguas (depuración y potabilización), cubriendo una serie de objetivos, de los cuales cabe destacar los siguientes (Marín, 2012):

- a) Reducción de sólidos en suspensión y materia orgánica (DQO y DBO) como alternativa al tratamiento biológico.
- b) Estabilización de cargas contaminantes para controlar la entrada a los tratamientos biológicos.
- c) Reducción de contaminantes industriales no biodegradables (metales pesados).
- d) Eliminación de fósforo.
- e) Espesamiento de lodos.

Los principales procesos FQ utilizados son los siguientes:

- a) *Coagulación química*, que se emplea para eliminación de coloides y materia en suspensión, reducción de carga biodegradable (DBO₅ y DQO).
- b) *Neutralización*, control de incrustaciones y estabilización de efluentes.
- c) *Oxidación-desinfección*, se aplican diferentes reactivos químicos (cloro, hipoclorito, ozono), se emplea para el control de microorganismos.
- d) *Procesos de Oxidación Avanzada (POA)*, aplicados para reducir compuestos orgánicos refractarios.
- e) *Precipitación química*, se lleva a cabo por adición de compuestos químicos a un residuo acuoso con lo que se generan compuestos poco solubles de fácil decantación. Se han empleado para reducir materia en suspensión, contenido global de sales y carga biodegradable, que actúan sobre los iones fosfato, sulfatos, bicarbonatos y metales pesados. Es considerado como el tratamiento fisicoquímico general de depuración de materia inorgánica y orgánica. En el proceso de precipitación se utilizan compuestos químicos como: $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, NaOH , CaSO_4 , FeSO_4 , FeCl_3 y $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$.

Mukherjee et al. (2015) reportan el método de coagulación-floculación como el más efectivo en la reducción de color en lixiviados estabilizados de vertederos viejos. El $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ como el compuesto coagulante más eficiente seguido del $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ y del FeCl_3 .

Tzoupanos, Zoubolis y Zhao (2008), estudiaron la utilización del cloruro silicato de polialuminio en post-tratamiento de un lixiviado estabilizado (pH 5 a 9) luego de un proceso biológico. Atribuyeron al silicio, el incremento del peso molecular de los coagulantes y de su poder de agregación en la formación de flóculos más grandes y densos.

Bakraouy et al. (2017) trataron, con FeCl_3 y polímero catiónico, a un lixiviado de un vertedero con edad de joven a intermedio (DBO₅/DQO = 0.58) después de haber permanecido almacenado en condiciones anaeróbicas por 6 meses, con la adición de un compuesto fenólico.

1.3.3 Tratamientos electroquímicos para lixiviados

Las celdas electroquímicas, se clasifican en dos tipos: las electrolíticas que requieren de una fuente externa de energía eléctrica y promueve reacciones químicas no espontáneas, y las celdas galvánicas o voltaicas que producen energía eléctrica a partir de las reacciones químicas espontáneas de óxido reducción (Ávila y Genescá, 1996).

En la Figura 1 Clasificación general de los procesos electroquímicos de oxidación avanzada (Moreira et al., 2016; Umar et al., 2010).

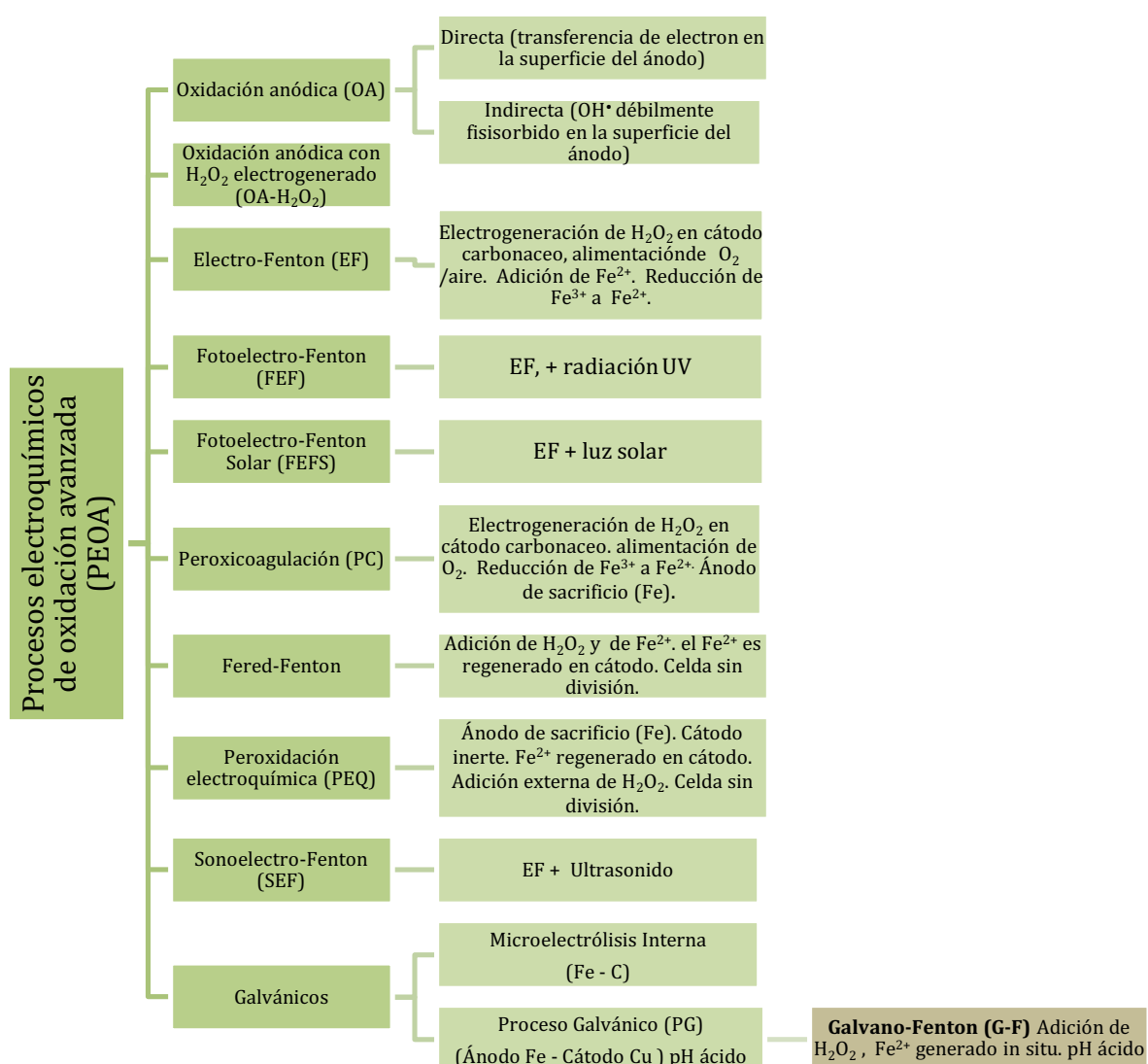


Figura 1 Clasificación general de los procesos electroquímicos de oxidación avanzada

1.3.3.1 Celdas galvánicas

En las celdas galvánicas, el flujo de corriente eléctrica entre el ánodo y el cátodo es ocasionado por la diferencia de energía potencial eléctrica entre los electrodos, también denominada fuerza electromotriz (fem) que a su vez depende de la naturaleza de los electrodos, de la concentración de los iones y de la temperatura a la cual funciona la celda.

En condiciones de estado estándar para reactivos y productos, la reacción REDOX es espontánea si la fem estándar de la celda es positiva, que se determina a partir de los valores de potenciales estándares de reducción (Tabla 5).

En los potenciales estándar de reducción (PER) de la Tabla 5, las semireacciones con valores positivos de E^0 son las que tienen mayor tendencia a reducirse es decir son las más oxidantes y los valores negativos indican superior tendencia a oxidarse (agente reductores). De acuerdo a la *regla de las diagonales*, cualquier especie que se encuentre a la izquierda en las reacciones de semicelda, reacciona en forma espontánea con la especie que está a la derecha en cualquier reacción de semicelda que se ubique por debajo de ella.

Tabla 5. Potenciales estándar de reducción a 25°C (Chang y Goldsby, 2014)

	Semireacción	E^0 (Volts)
1	$F_{2(g)} + 2e^- \longrightarrow 2F^-_{(ac)}$	+ 2.87
2	$O_{2(g)} + 2H^+_{(ac)} + 2e^- \longrightarrow H_2O_{2(ac)}$	+ 0.68
3	$Cu^{2+}_{(ac)} + 2e^- \longrightarrow Cu^0_{(s)}$	+ 0.34
4	$2H^+_{(ac)} + 2e^- \longrightarrow H^0_{(g)}$	0.00
5	$Fe^{2+}_{(ac)} + 2e^- \longrightarrow Fe^0_{(s)}$	- 0.44
6	$Al^{3+}_{(ac)} + 3e^- \longrightarrow Al^0_{(s)}$	- 1.66
7	$Li^+_{(ac)} + e^- \longrightarrow Li^0_{(s)}$	- 3.05
<i>La concentración de las especies disueltas es 1M y para los gases, la presión es de 1 atm</i>		

La fuerza electromotriz de la celda (E^0_{celda}) se calcula por la fórmula de la ecuación 1.

$$E^0_{\text{celda}} = E^0_{\text{catodo}} - E^0_{\text{anodo}} \quad (1)$$

En el proceso galvánico de Fe y Cu, se calcula la fem que genera sus potenciales estándar de reducción (E^0):



El Fe^0 se oxida y promueve la reducción de Cu^{2+} a Cu^0 (cátodo) y simultáneamente el Fe^0 (ánodo) se oxida a Fe^{2+} , con un potencial de +0.78V, por lo tanto la reacción es espontánea.

$$E^0_{\text{celda}} = E^0_{\text{catodo}} - E^0_{\text{anodo}} = 0.34 - (-0.44) = 0.78 \text{ V}$$

Es posible efectuar la oxidación electroquímica (ME) de cualquier compuesto orgánico soluble en agua a bajos potenciales (Comninellis y Chen 2010). Los valores de E^0 se muestran en la Tabla 6, los cuales se calcularon mediante la ecuación 4:

$$E^0 = -\Delta G^0 / n F \quad (4)$$

E^0 = Potencial termodinámico de la reacción (J / mol)

n = número de electrones intercambiados (e^-)

F = Constante de Faraday 96,500 (coulomb / mol. e^-)

ΔG^0 = Energía Libre Estándar (KJ/mol o K volt-coulomb/mol)

De acuerdo a la ecuación 4 se obtiene el trabajo realizado en una celda electroquímica (ecuación 5):

$$\Delta G^0 = -n F E^0_{\text{celda}} \quad (5)$$

Tabla 6 Parámetros termodinámicos para la mineralización de compuestos orgánicos, E^0 y $\Delta E^0_{\text{celda}}$, (Comninellis, 2010)

Compuesto Orgánico	ΔG^0 (KJ/mol)	E^0 (V/EEH)	$\Delta E^0_{\text{celda}}$ (V/EEH)
CH_3OH (metanol)	-17.2	0.030	1.20
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (etanol)	-99.6	0.086	1.14
$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ (propanol)	-173.2	0.100	1.13
CH_3COOH (ácido acético)	-85.1	0.110	1.12
CH_3COCH_3 (dimetil cetona)	-157.9	0.102	1.13
$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ (fenol)	-292.9	0.108	1.13
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ (ácido benzoico)	-330.1	0.114	1.11

ΔG^0 , es la energía libre estándar, se define como la energía disponible para hacer un trabajo. Se obtiene de una reacción química, en joules/mol (joule = volts x coulomb) (ecuación 6).

$$\Delta G^0 = - RT \ln K \quad (6)$$

De donde igualando las ecuaciones (5) y (6) y despejando E^0_{celda} y considerando una temperatura de 298 K, se obtiene la ecuación 7:

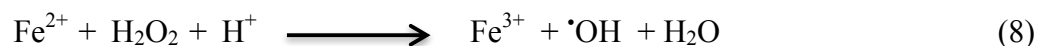
$$\begin{aligned} - n F E^0 &= - RT \ln K \\ E^0_{celda} &= (RT / n F) \times \ln K \\ R &= 8.314 \text{ J / K.mol} \\ F &= 96500 \text{ J / V (constante de Faraday)} \\ K &= \text{constante de equilibrio (adimensional)} \\ E^0_{celda} &= (0.0257 \text{ V / n}) \ln K \end{aligned} \quad (7)$$

En una celda galvánica, los electrones son aportados por el Fe al oxidarse (ánodo), y por su parte en el cátodo, el Cu se reduce al ganar electrones. Así, al estar los electrodos sumergidos en el lixiviado a tratar, las especies presentes en éste, son atraídos por los electrodos: los aniones por el ánodo y los cationes por el cátodo.

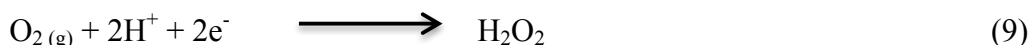
1.3.3.2 Celdas Galvano – Fenton

La reacción de Fenton clásico es un proceso de oxidación avanzado (POA) que involucra la generación de radicales $\cdot\text{OH}$ en sitio, en el medio de la reacción, donde actúa en una forma de oxidación no selectiva sobre compuestos orgánicos hasta su completa mineralización. Para la generación de radicales $\cdot\text{OH}$, se combina el H_2O_2 con Fe^{2+} como catalizador. Para el caso de una celda electrolítica, el H_2O_2 puede ser agregado o bien generado in situ, inyectando O_2 puro o aire a la solución tratada (Brillas et al., 2009). La reacción de Fenton ha sido usada en combinación con reacciones electrolíticas, la cual se le ha llamado electro-Fenton.

Reacción clásica de Fenton en medio ácido:



Reacción de formación de H₂O₂ con O₂:



Análogo al proceso electro fenton, en la celda galvánica Fe-Cu, el ánodo genera Fe²⁺, producto de la oxidación del Fe⁰, que es aprovechado para generar la reacción Fenton, y mediante la adición de H₂O₂, es posible formar el radical [•]OH (E⁰ = 2.8 V / EEH) potencializando la oxidación de la materia orgánica.

En una celda galvánica, donde se produzca mineralización electroquímica y paralelamente la reacción de Fenton, se le denominará al proceso combinado **Galvano-Fenton**, este concepto es introducido por los autores de este proyecto.

1.3.4 Estado del arte

Existen diferentes trabajos reportados donde se hace uso de los procesos electroquímicos de oxidación avanzada, tal es el caso de Vallejo et al. (2013) trataron lixiviados utilizando la oxidación Fenton y electrooxidación, con una disminución del 87% de DQO en el primer tratamiento y un 90% en el segundo; sin embargo, el efecto en la oxidación de Dioxinas Dibenzo-p-Policlorados (PCDD) y Dibenzofuranos (PCDD/Fs), fue diferente para cada uno. Con la oxidación electroquímica disminuyó un 73% de la concentración de 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD (heptaclorodibenzo-p-dioxina), y 71% de Octaclorodibenzo dioxina (OCDD); en el caso de oxidación Fenton, se produjeron varios cogéneros de PCDD/Fs.

Por su parte, Urtiaga et al. (2009) integraron lodos activados seguido de oxidación Fenton, utilizando electrodos de DDB para tratar lixiviados con una DQO inicial de 4430 mg/L y N-NH₄⁺ = 1,225 mg/L, alcanzando una DQO final ≤ 160 mg/L y N-NH₄⁺ < 15 mg/L.

Zhang et al. (2012), reportaron el tratamiento en varias etapas de un lixiviado estabilizado con una concentración de 2,850 mg N-NH₄⁺/L, alcalinidad de 11,000 mg CaCO₃/L, 2,900 mg Cl⁻/L y 2,720 mg DQO/L. El tratamiento electroquímico, por si solo obtuvo una reducción de 13% de la DQO y se atribuye esta baja eficiencia a la baja producción de radicales [•]OH y a la acción secuestrante del ion Cl⁻ sobre los radicales [•]OH, por otro lado aunque hay formación de ácido hipocloroso (HClO) éste no tuvo el suficiente potencial redox (E°=1.49) para remover DQO, además de que la reducción de ésta compitió con la

reducción de nitrógeno amoniacal en el proceso electroquímico; en una segunda etapa con la reacción Fenton, los autores reportan una eficiencia del 40% en la reducción de la DQO, esta eficiencia mejorada es atribuida a la capacidad generadora de radicales $\cdot\text{OH}$ y al mayor potencial oxidante de este radical respecto a la del HClO generado en el tratamiento electroquímico; en una tercera fase de su experimentación combinan ambos procesos previos en un Electro - Fenton, logrando una eficiencia 58% en la remoción de DQO.

Moravia et al. (2013), trataron un lixiviado por proceso Fenton, seguido de una separación con membrana. El lixiviado presenta los siguientes intervalos de concentraciones: 2,354 - 2,990 mg DQO/L, 1,055 - 1,250 mg N-NH_4^+ /L, 5,263 – 7,576 de alcalinidad como mg CaCO_3 /L, y pH 8.23 a 8.30 y 2,190 – 2,325 mg Cl^- /L. Como resultado del proceso Fenton reportan una disminución de 63% de la DQO, 76% de color y 50% de sustancias húmicas. Los parámetros de más relevancia fueron: la remoción de DQO disminuye en 15.8% a valores de pH superiores a 4 se atribuye a la precipitación de Fe; también se observa menor eficiencia para eliminar la DQO a pH inferiores de 2 y lo atribuyen a la posibilidad de una actividad secuestrante del H^+ hacia el radical $\cdot\text{OH}$. También reportan un incremento en la concentración de FeSO_4 que promueve un aumento del 14.8% en la eficiencia en la disminución de la DQO, debido a una mayor velocidad de la reacción del Fe con el H_2O_2 con lo que decrece la actividad secuestrante del radical $\cdot\text{OH}$.

Fernández et al. (2012) realizaron el tratamiento de lixiviado, electroquímicamente con electrodos DDB después de un tratamiento biológico. Los parámetros de caracterización del lixiviado después del tratamiento biológico fueron: 5.8 ± 1 g de DQO/L, 1.21 ± 0.05 g de N-NH_4^+ /L, 4.4 ± 0.4 g de Cl^- /L y pH 8.4 ± 0.4 . Investigaron la influencia de la dilución y la intensidad de corriente en la eficiencia de remoción de la DQO. Encontraron que la mineralización de la materia orgánica mejora con la dilución del lixiviado, logrando eficiencias de remoción de la DQO hasta de 95% y de 85% del carbono orgánico disuelto.

La baja biodegradabilidad de los lixiviados de rellenos sanitarios viejos ha alentado diferentes enfoques de investigación para encontrar un tratamiento conveniente para cumplir con las regulaciones de descarga de aguas residuales. En la mayoría de los casos, la complejidad de las sustancias contenidas en los lixiviados requiere una combinación de métodos de tratamiento. La eficacia de los procesos biológicos está limitada por el índice

de biodegradabilidad, la relación $\text{DBO}_5 / \text{DQO}$, que debería ser superior a 0.5 (Fernandes, 2014; Azis, 2010; Metcalf y Eddy, 2003). Algunos pretratamientos físicoquímicos de los lixiviados de rellenos sanitarios pretenden aumentar el índice de biodegradabilidad antes de los procesos biológicos: tal es el caso de Liu et al (2015), que experimentaron “stripping” con aire y acoplando al tratamiento por Fenton, observando el incremento de la relación $\text{DBO}_5 / \text{DQO}$ de 0,21 a 0,56. Bernardo-Bricker et al. (2014) utilizaron el proceso de Fenton a pH 3.7 y mejoraron la relación $\text{DBO}_5 / \text{DQO}$ de 0.035 / 0.069 a 0.37, y Fernandes et al. (2014) lograron un incremento del índice de biodegradabilidad de 0.3 a 0.88, Combinando electrocoagulación y oxidación anódica con ánodo DDB y cátodo de acero inoxidable.

Algunos tratamientos se han utilizado como un proceso de refinamiento después del tratamiento biológico (TB): Un tratamiento fotoelectroquímico (FEQ) fue implementado por Xiao et al. (2013) y trató un lixiviado después de TB con 480 / 640 mg de DQO/L , el postratamiento combinado redujo aproximadamente el 91% de DQO y casi el 100% de color y N-NH_4^+ .

Los procesos electroquímicos, individuales o combinados, también se han aplicado para encontrar un proceso de tratamiento adecuado para lixiviados de rellenos sanitarios: Orescanin et al. (2011) redujeron un lixiviado bruto de 295 a 74 mg de DQO/L combinando electrocoagulación con CaO y electrooxidación con electrodos de acero inoxidable. Zhang et al. (2014) reportaron una eliminación de DQO total de 62% de un lixiviado de vertedero con 1900 mg de DQO/L por efecto del proceso de oxidación electroquímica y el proceso de peroxidisulfato activado con iones Fe^{2+} (PDS).

Wang et al. (2016) estudiaron un proceso llamado microelectrólisis de Fe-C en combinación con el proceso de Fenton para tratar un lixiviado de vertedero con 4980 ± 160 mg de DQO/L . El proceso de microelectrólisis se produce en una columna de relleno cuando se encuentra en contacto una mezcla de hierro (ánodo) y carbón activado granular (CAG) (cátodo), formando numerosas células galvánicas microscópicas. Se reportó una remoción de DQO de 74.59%.

Eyüp Atmaca, (2009) aplicó el tratamiento EF a un lixiviado de 2,350 mg/L de DQO, logrando una reducción de 72% además de haber reducido 90% de color, 87% de PO_4^{3-} y 26% de N-NH_4^+ , lo anterior a un pH 3 y corriente DC de 2 A.

Zhang (2005) redujo aproximadamente 80% del DQO (5,000 mg/L) de un lixiviado a pH 3 y 2 A de DC.

Rabbani et al. (2015) estudiaron un lixiviado de 48,500 mg/L DQO y DBO_5/DQO de 0.3 logrando 73% de reducción comparado a 22.7% por método electroquímico y 38% por proceso Fenton. Daud (2013) logró 75 – 78% de reducción de un lixiviado con DQO 13,166 – 13,500 mg/L a pH 4 y 200 mA/m^2 de densidad de corriente;

Suresh (2016) trató un lixiviado con 1,008 mg/L de DQO y un índice de biodegradabilidad de 0.32, después de pasar por un proceso de bioreactor con membrana, logrando una reducción del 77% en DQO.

De estos proyectos referidos se puede inferir que lo complejo de la composición de los lixiviados de rellenos de RSU demanda una combinación de procesos para una mejor remoción de contaminantes en los lixiviados y que éstos presentan una variedad amplia de factores que influyen en su composición y por lo tanto en las opciones de combinaciones de procesos para su tratamiento. En los procesos electroquímicos generalmente aplicados se cuenta con una fuente de poder que permite variar condiciones de corriente, en el proceso Galvánico propuesto ésta es generada por la diferencia de potencial de los materiales de los electrodos usados, lo que representa un reto interesante en el tratamiento de lixiviados.

Bu et al., (2010) reportaron el proceso de celda Fenton Corrosiva con Aireación (FCA por sus siglas en inglés), en la remoción de fracciones orgánicas de elevado peso molecular, bajo índice biodegradabilidad de los compuestos biorefractarios.

Nidheesh y Gandhimathi, 2012; Mohaheri et al., 2010, Fernandes et al., 2017 y Wang et al 2012, reportan que en el proceso E-F óptimo es a pH de 3.0, a valores mayores de 5.0 se precipita el Fe, desactivando la regeneración del Fe^{2+} por la formación de complejos con la materia orgánica y a pH básico la descomposición del H_2O_2 . A valores de pH menor a 2, el Fe forma complejos estables con el H_2O_2 y promueve la desactivación de catalizadores. En

ambos casos de pH, ácido o básico, se reduce la eficiencia de remoción de la DQO.

Umar et al. (2010) en el tratamiento E-F de colorantes sugiere que el valor óptimo de pH es entre 2 – 4. A valores más elevados la remoción es por atracción electrostática y/o complejamiento por la interacción del Fe^{2+} y Fe^{3+} con los hidróxidos. Wang et al. (2012) generan H_2O_2 in situ para el proceso E-F. A un valor de pH mayor de 3.0 (4 – 5) da lugar a la formación de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ y a una reducción de sitios activos en el cátodo para la generación de H_2O_2 .

Fernández et al. (2017) señalan que la relación molar $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ óptima es importante en el tratamiento EF, el aumento de cualquiera de los reactivos tiene un límite en la remoción de la DQO. El exceso de H_2O_2 promueve un efecto secuestrante sobre los radicales hidroxilo (OH^\bullet) formando radicales hidroperoxilos (HO_2^\bullet) que tienen menor poder oxidante que el OH^\bullet y por su recombinación formar H_2O_2 (Mohajeri et al., 2010). La demasía de Fe^{2+} , compite con los compuestos orgánicos por los OH^\bullet .

Hassan et al. (2017) en proceso de bioelectro-Fenton establece la inconveniencia del incremento abrupto de H_2O_2 residual. A una relación baja predomina la coagulación y a una relación alta la oxidación química (Umar et al., 2010).

Nidheesh y Gandhimathi. (2012) reportan diversos materiales utilizados como electrodos en el proceso E-F. Indican que la eficiencia del sistema E-F depende del electrodo de trabajo (cátodo). El grafito es el mejor material catódico en la generación de H_2O_2 in situ. El Cu, acero inoxidable, Pb y Ni descomponen al H_2O_2 . Bu et al. (2010) usaron carbón activado granulado como cátodo con aireación; Fernández et al. (2017), aplicó un cátodo de grafito con aireación y ánodo de DDB. Wang et al. (2012) cátodo de C-Tetrafluoroetileno, alimentación de O_2 . Hassan et al. (2017) felpa de C y aireación. Mohajeri et al. (2010) utilizó electrodos Al – Al. El ánodo de DDB tiene la capacidad de generación de radicales OH^\bullet .

Algunos métodos de tratamiento utilizando sistemas electroquímicos se presentan en la Tabla 7.

Tabla 7 Eficiencias de remoción DQO, COT y color de procesos de tratamiento electroquímico y electrolítico en lixiviados de RSU

Método	% de Remoción			Referencia
	DQO	COT	Color	
RSB (22.5 h) + FCA [“scrap” de hierro, CAG, (3.5 g :1g), pH 3.0, 6.7 mL/min] + Adsorción (CAG). DQO _i : 4200 mg/L COD _i : 1330 mg/L. Lixiviado joven (4 años)	RSB: 94.5% FCA: 37.3% CAG: 19.4% Global: 97.2%			Bu et al., (2010)
E-F (Review) pH 2- 4; Temperatura 20 – 45 °C; Densidad de corriente: 10 mA – 1.0 A; Concentración de contaminante: 0.2 mM – 200 mg/L colorantes . 1 – 6 h (1 caso 20 minutos)	68 – 100% del contaminante (en 10 de 14 casos). 40 – 68.2 % del contaminante (en 4 de 14 casos)			Nidheesh y Gandhimathi (2012)
E-F (Review) pH 3-4; 20 – 75 minutos; 750 – 2000 mg H ₂ O ₂ / L; relación molar H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ : 1-12; DQO _i : 2000 – 5000 mg/L Lixiviados	70 – 94.07 %		90%	Umar et al., (2010)
E-F . Electrodos Al-Al; pH 3.0; relación molar H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ : 1; densidad de corriente: 50 mA/cm ² ; 30 minutos. DQO _i : 2950 mg/L Color inicial: 3850 (U PtCo) Lixiviados	92.06%		94.25%	Mohajeri et al., (2010)
Tratamiento de concentrado (OI) de lixiviado , por E-F usando ánodo de DDB y cátodo de grafito. pH 3, 1 L aire minuto ⁻¹ ; 8 h; DQO _i : 42 g/L	40%			Fernandes et al., (2017)
E-F Ánodo de Pt y cátodo de C-politetrafluoroetileno; H ₂ O ₂ generado in situ; 30 minutos. DQO _i : 3896 mg/L. COT _i : 1347 mg/L		82%		Wang et al., (2012)
BE-F basado en CCM, fuente externa de hierro. pH 3, 300 mg/L Fe(II) DQO _i : 2152 ± 624. Tiempo: 6 días de “arranque”	40.7% (±3.1%) 77-81% (lixiviado sintético)			Hassan et al., (2017)
Lixiviado del vertedero de RSU de Atlacomulco. Proceso: Galvano-Fenton. 5 h, 2g H₂O₂ (30%), electrodos Fe/Cu pH 2.8 pH 5.0 mg/L DQO _i : 4835 4441 mg/L COT _i : 1791 1783 Color U PtCo 1817 1822	pH 2.8: 38% pH 5.0: 28%	pH 2.8: 42% pH 5.0: 28%	pH 2.8: 69% pH 5.0: 38%	Este proyecto de investigación
FCA : Celda Fenton corrosiva con aereación; RSB : Reactores secuenciales en batch; CAG : Carbón activado granular; E-F : Electrofenton; OI : Ósmosis inversa; DDB : Diamante dopado con boro; BE-F : Bioelectrofenton; CCM : Celda de combustión microbiana;				

El tratamiento desarrollado en el presente trabajo utilizó ánodo de Fe y cátodo de Cu. El Fe^{2+} se genera por el proceso galvánico y el H_2O_2 es dosificado durante la primera hora de operación para generar la reacción de Fenton.

En la Tabla 8 se muestran algunos pares galvánicos que se han utilizado para el tratamiento de lixiviados y agua residual, donde puede observarse que los porcentajes de remoción para COT y DQO que oscilan entre el 30 y 50%, mientras que la remoción de color presenta eficiencias de hasta el 94%.

La aplicación de procesos galvánicos al tratamiento de lixiviados de RSU es aún limitado (Tabla 8). Ying et al., (2013) utilizó un ánodo de grafito y cátodo de Cu para tratar un lixiviado de bajo índice de biodegradabilidad ($\text{DBO}_5/\text{DQO} = 0.07$) a pH de 5. El índice de biodegradabilidad aumentó a 0.24. Se reportan la coagulación de las sustancias orgánicas, principalmente los AH, con el Fe^{3+} y Fe^{2+} en la reducción de la DQO y del color. Con la desventaja que tiene la regeneración de Fe^{2+} al disolver los flóculos formados con Fe^{3+} .

Jin et al. (2017); Wang, Feng y Liu, (2016) usaron microelectrólisis (ME) con electrodos Fe-C en tratamiento de colorantes y piridina, a pH 3. En la remoción de la piridina se considera la coagulación por $\text{Fe}(\text{OH})_2$ y $\text{Fe}(\text{OH})_3$ y la ruptura de los enlaces $-\text{C}-\text{N}$ y $-\text{C}=\text{C}-$.

El sistema Fe-Cu lo aplicaron en el tratamiento agua residual con azul de metileno Ma et al. (2004) y en el tratamiento de agua residual municipal-Industrial (ARMI) Fan y Ma (2009). El tratamiento del ARMI lograron un incremento de la biodegradabilidad de 0.13 y 0.18 a 0.28 y 0.34 a pH de 3. En el tratamiento del agua residual con azul de metileno a la mejor eficiencia de remoción fue a pH 6-9 (Ma et al., 2004), donde se lleva acabo la reducción de los grupos cromóforos de los compuestos azo aromáticos a aminas aromáticas.

Tabla 8: Eficiencias de remoción DQO, COT y color de procesos electroquímicos de un lixiviado y agua residual

Método	Valores Iniciales (DQO _i y COT _i en mg/L; Color en Unidades de PtCo)	Condiciones de proceso	% de Remoción			Referen- cia
			DQO	COT	Color	
Tratamiento de lixiviado: EC (ánodo de grafito y cátodo de cobre) + ME aireada + ME no aireada.	DQO _i : 538 mg/L COT _i : 297 mg/L DBO ₅ /DQO: 0.07 AH: 6.15 mg/L	pH 5, 300 minutos. Fe/C relación 1:1 (masa) Flujo de aire: 80 L/h	ME S/A: 46.2% ME C/A: 55.1% PC: 90.9% DBO ₅ /DQO: 0.24 AH: 80.1%		PC: 95.3%	Ying et al., (2013)
Empaquetado de Electrólisis catódica – anódica (Fe - C) (ME). Tratamiento de agua residual de piridina.	Concentración inicial: 150 mg/L	pH 3.0, TRH: 8h		COT: 50.0% Piridina: 58%		Jin et al., (2017)
Sistema bimetalico para decolorar agua residual con azul de metileno.	Color _i AM: 7500 Color _i PAR: 32-256 DQO _i PAR: 156 – 1342	Fe/Cu (4:1 en peso) PAR: pH 6-9 AM: pH 7.2 TRH: 2 h	34% (pH 6-10)		PAR: 88% AM: 94%	Ma et al., (2004)
Pretratamiento de ARMI antes de tratamiento biológico. Sistema Fe-Cu	DQO _i : 545 mg/L THR: 1 h (pH 7.4 – 8.1)	Fe-Cu (10:1 – 6:1, w/w)	20%. Índice DBO ₅ /DQO aumento de 0.13-0.18 a 0.28-0.34			Fan and Ma (2009)
Agua residual con colorante: ME + UASB + RSB	DQO _i : 1000 - 1600 mg/L	6h, pH 3.0 (ME)	ME: 57.5% UASB: 14.6% RSB: 19.8 % PC: 82 – 93%		ME: 60 – 85%	Wang, Feng y Liu, (2016)
ME: Microelectrólisis; AM: Azul de metileno; PAR: Proceso en agua residual; TRH: Tiempo de retención hidráulica; UASB: Reactor anaeróbico de flujo ascendente (por sus siglas en inglés); RSB: Reactor secuencial en batch; PC: Proceso combinado; DQO _i : Demanda química de oxígeno inicial; COT _i : Carbono orgánico total inicial; Color _i : color inicial; AH: ácido húmico; S/A: Sin aireación; C/A: Con aireación; ARMI: Agua residual municipal-industrial						

El tratamiento galvánico de los lixiviados en el presente trabajo se realizó con electrodos Fe-Cu a pH 3 y 5 durante 5 h de tratamiento y después de recibir un tratamiento fisicoquímico previo con dos reactivos a base de calcio.

1.3.5 Riesgos de contaminación de los mantos freáticos por acción de los lixiviados

El potencial impacto de los lixiviados en la calidad del agua subterránea que se extrae para consumo humano, es planteado en dos estudios de la región del Valle de Toluca que a

continuación se refieren, como una muestra que hace evidente la necesidad de atención prioritaria al tema de los RSU y de los lixiviados que en éstos se generan.

Morales-Reyes (2008) y Moreno-Portillo (2008), estudiaron los mecanismos de interacción entre una pluma contaminante generada por un vertedero de RSU y el flujo subterráneo de un acuífero en el municipio de Metepec Estado de México. Se apoyaron en un software especializado MODFLOW acoplado al modelo MT3D99. El primero usó el COT y el segundo los cloruros, como parámetros de respuesta. Determinaron la contaminación existente en el pozo de extracción adyacente al vertedero y se estimó un periodo de 10 años hasta 2015 para la remediación del sitio con los medios de atenuación natural si en 2005 se reducía en un 75% el flujo contaminante combinado con la aportación de parámetros de biodegradación de aporte medio.

Gómez-Beltrán (2014), estudió el comportamiento de la pluma contaminante generada en el vertedero de RSU de Mexicaltzingo, Estado de México, donde además de los trabajos de campo, modelaron el volumen de lixiviados con ayuda del software HELP (Hydrologic Evaluation of Landfill Performance), encontrándose que los niveles freáticos altos contribuyen a una alta vulnerabilidad del acuífero que presenta concentraciones de cloruros y carga orgánica mayores a lo permisible para su uso de consumo humano.

2. JUSTIFICACIÓN

El crecimiento de la población entre 2001 y 2011 fue del 20%, incrementando la generación de los RSU en un 28% en el Estado de México (EDOMEX). La creación de la Ley General de Prevención y Gestión Integral de los Residuos (LGPGIR) hasta el año 2003, ha contribuido a la existencia de rellenos irregulares de RSU y a la construcción creciente e insuficiente de los rellenos sanitarios. Según cifras del Sistema Nacional de Información Ambiental y Recursos Naturales (SNIARN) de la SEMARNAT, en 2012 se destinan 2,156 miles toneladas de RSU destinados a sitios regulares. Asimismo, se reporta que aproximadamente el 56% del agua consumida en el EDOMEX es de origen subterráneo, y que su disponibilidad disminuyó un 1% entre los años 2005 y 2012.

El incremento de la población y el crecimiento consecuente de la cantidad de RSU enviados a rellenos sanitarios; así como la cantidad existente de rellenos irregulares en operación; en conjunto, genera un riesgo potencial por los lixiviados generados en tales sitios que se pueden infiltrar en el subsuelo y afectar a los mantos freáticos de donde se extrae agua para uso y consumo humano. El volumen de agua per cápita ha ido decreciendo al paso del tiempo, lo que aumenta el riesgo de impacto en la salud humana.

El servicio de la gestión de los RSU representa entre el 6% y el 25% del gasto municipal en el EDOMEX (Gaceta de Gobierno, Secretaria del Medio Ambiente, 17 de Abril 2009), lo cual limita los recursos destinados al manejo de los RSU y por ende de sus lixiviados, lo que demanda la implementación de procesos de bajo costo.

Con base a lo anterior se llevó a cabo en este proyecto la utilización un tratamiento fisicoquímico que disminuyó la carga inorgánica y parte de la carga orgánica del lixiviado seguido de un proceso electroquímico mediante una celda galvánica de bajo costo; amigable con el medio ambiente y sustentable al producir energía. Se finalizó con el proceso de Galvano–Fenton que contribuyó a potencializar la oxidación parcial de la materia orgánica, al adicionar H_2O_2 al sistema con lo que se favoreció la formación de radicales hidroxilo.

El concepto Galvano–Fenton es propuesto por los autores de este proyecto, lo cual implica una aportación al conocimiento y al desarrollo tecnológico del tratamiento electroquímico de lixiviados.

Este estudio realizado fundamenta su pertinencia en virtud de la necesidad social y ambiental de usar tecnologías sustentables, novedosas y de bajo costo. El relleno de Atlacomulco fue elegido como área de estudio, por su accesibilidad y cercanía, para el monitoreo del lixiviado utilizado para este proyecto.

3. HIPÓTESIS

El tratamiento fisicoquímico acoplado a una celda galvánica o Galvano - Fenton, permitirá disminuir la concentración de materia inorgánica y orgánica presente en lixiviados provenientes de un relleno de RSU.

4. OBJETIVOS

4.1 Objetivo general

Implementar un tratamiento fisicoquímico acoplado a un tratamiento galvánico o Galvano - Fenton para el tratamiento de los lixiviados generados en un relleno sanitario, ubicado en el municipio de Atlacomulco, bajo las condiciones óptimas de operación del sistema.

4.2 Objetivos particulares

1. Realizar un muestreo representativo de las condiciones naturales del sitio, para la determinación del nivel de contaminación en el lixiviado tratado y determinar la edad del mismo.
2. Caracterizar el lixiviado para la determinación de su composición fisicoquímica, de acuerdo a los métodos estándar para el análisis de agua, espectroscopia infrarrojo y fluorescencia antes y después de cada tratamiento.
3. Determinar las condiciones óptimas de operación del tratamiento fisicoquímico para la reducción de carga inorgánica en el lixiviado.
4. Determinar las condiciones de operación de la celda galvánica y Galvano-Fenton con electrodos de Fe y Cu: relación ánodo/cátodo, pH y concentración de peróxido.
5. Determinar la eficiencia de remoción del proceso acoplado fisicoquímico-Galvano-Fenton
6. Caracterizar los lodos generados en el sistema, por medio de microscopia electrónica de barrido, análisis elemental e infrarrojo.

5. METODOLOGÍA

En la Figura 2, se muestran las etapas principales de la metodología, que incluye el muestreo, tratamiento Fisicoquímico, Galvánico y Galvano-Fenton.



Figura 2. Etapas de la metodología establecida para el tratamiento acoplado

En la Figura 3, se muestra un diagrama de la metodología general, las condiciones de operación y las variables de respuesta utilizadas en cada proceso realizado durante la experimentación de este trabajo de investigación.

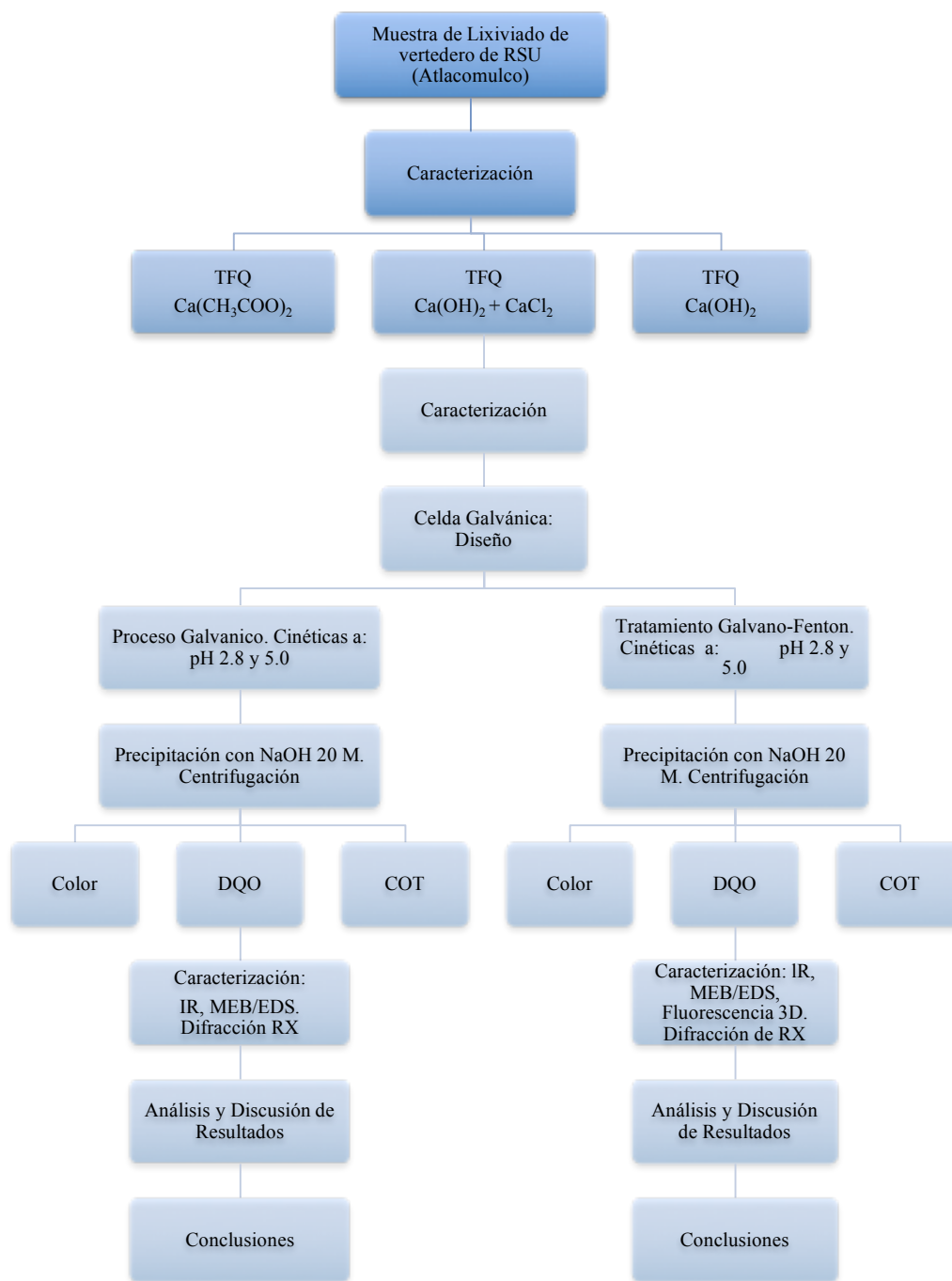


Figura 3. Diagrama de bloques en detalle de la metodología del proyecto

5.1 Muestreo

El muestreo de los lixiviados para su caracterización y estudio se realizó tomando una muestra simple, siguiendo las recomendaciones de la PROY-NMX-AA-003/3-SCF-2008 para la selección adecuada de la muestra representativa para su caracterización y tratamiento, aplicando la normatividad vigente. In situ se determinó la temperatura, pH, conductividad eléctrica y sólidos disueltos totales.

5.2 Caracterización fisicoquímica e instrumental del lixiviado

Con el fin de conocer el tipo de contaminantes, su concentración y potencial influencia en los procesos de tratamiento del lixiviado propuesto, se analizaron los parámetros indicados en la Tabla 9.

Tabla 9. Parámetros fisicoquímicos utilizados en la caracterización del lixiviado

Parámetro	Método	Norma
Demanda Química de Oxígeno (DQO)	Método espectrofotométrico	NMX-AA-030-SCFI-2001
Carbono Orgánico Total (COT)	Método de combustión	
pH	Método electrométrico	NMX-AA-008-SCFI-2000
Sulfatos (SO_4^{2-})	Método turbidimétrico	NMX-AA-074-1981
Demanda Bioquímica de Oxígeno	Método por electrodo	NMX-AA-028-SCFI-2001
Alcalinidad	Método de titulación	NMX-AA-036-SCFI-2001
Sólidos Disueltos Totales y Sólidos Suspendidos Totales	Método gravimétrico	NMX-AA-034-SCFI-2001
Conductividad Eléctrica	Conductímetro	NMX-AA-093-SCFI-2000
Nitrógeno de nitritos, (N-NO_2^-)	Método espectrofotométrico	HACH 10207
Nitrógeno de nitratos, (N-NO_3^-)	Método espectrofotométrico	HACH 10206
Nitrógeno amoniacal, (N-NH_4^+)	Método espectrofotométrico	HACH 10031
Nitrógeno Total (NT)	Método espectrofotométrico	HACH 10072
Fósforo total	Método espectrofotométrico	NMX-AA-029-SCFI-2001
Cloruros (Cl^-)	Método de titulación	NMX-AA-073-SCFI-2001
Metales	Espectrofotómetro de absorción atómica	NMX-AA-051-SCFI-2001
Temperatura	Termómetro con columna de mercurio	NMX-AA-007-SCFI-2013

Parámetros fisicoquímicos: pH, conductividad eléctrica (CE), sólidos suspendidos totales (SST), alcalinidad, acidez, sólidos disueltos totales, demanda bioquímica y química de Oxígeno (DBO₅ y DQO), nitrógeno en sus diversas formas (N-NO₂⁻, N-NO₃⁻, N-NH₄⁺); sulfatos (SO₄²⁻), cloruros, metales tales como: calcio, magnesio, sodio y potasio; además, metales pesados como: zinc, cromo, cadmio, níquel y manganeso, en función de los métodos estándar para el análisis de agua, reportados en las Normas Mexicanas existentes (Tabla 9).

El equipo para la determinación del COT fue un analizador de carbón total modelo 1020 de O.I. Analytical; para la determinación de metales se usó un espectrofotómetro de absorción atómica modelo 280 FS AA de Agilent Technologies.

Análisis por fluorescencia e infrarrojo

El análisis por fluorescencia se realizó siguiendo el procedimiento propuesto por Chen et al (2003) y se utilizó un espectrómetro marca Perkin Elmer, modelo LS55. En la caracterización de las muestras se obtuvieron 45 espectros de emisión individuales, los cuales fueron registrados a las longitudes de onda de excitación (λ_{exc}) entre 200 nm y 450 nm y longitudes de onda de emisión (λ_{em}) entre 280 y 550 nm. Además, se obtuvo el análisis de fluorescencia que pertenece al perfil de MEE (matriz de excitación-emisión).

Los perfiles de la MEE, así como los de exploración de la emisión, fueron hechos sobre un rango de longitudes de onda de excitación (λ_{exc} = 540 nm) y de emisión (λ_{em} = 200 nm). Las muestras de agua se analizaron a una concentración menor a 2 mg/L de DQO (ajustada por dilución) y con un valor de pH de 3, el cual se ajustó mediante la adición de ácido sulfúrico 4M. A 290 nm, se colocó un filtro que se utilizó en todos los análisis con el fin de eliminar las interferencias de la luz del pico denominado Raleigh de segundo orden (segunda de Raleigh). Los perfiles de las MEE fueron corregidos, al restar a todos los espectros la MEE del agua destilada (factor de corrección blanco) medida durante el análisis de las muestras con la finalidad de eliminar la interferencia que provocan los picos de Raman.

El análisis de infrarrojo se realizó en un espectrofotómetro IR Affinity-IS por transformada de Fourier (FTIR) marca Shimadzu. Para la obtención del espectro se leyó directamente la

muestra en el ATR (Attenuated Total Reflection) del equipo de infrarrojo, con la finalidad de determinar los grupos funcionales presentes provenientes en los lixiviados crudos y con tratamientos, obtenidos mediante filtración y evaporación del agua, utilizando una ventana de 4500 a 450 cm^{-1} .

5.3 Tratamiento fisicoquímico

Para el tratamiento FQ de los lixiviados, se utilizó una combinación de cloruro de calcio (R40) e hidróxido de calcio (R57): 28.3 g/L y 11.7 g/L respectivamente; en tres litros de lixiviado por prueba que se mezclaron con agitador mecánico a 300 rpm durante cinco minutos, seguido de una hora de reposo permitiendo la precipitación de los sedimentos; enseguida el sobrenadante es separado por decantación. Este tratamiento preliminar reduce: DQO, color, COT, compuestos inorgánicos y parte de los compuestos orgánicos del lixiviado. Los reactivos de calcio fueron de grado industrial.

5.4 Tratamiento Galvánico

Para obtener los electrodos del sistema galvánico se utilizó placas comerciales de acero al carbón (SAE 1020) y cobre electrolítico.

La celda galvánica para las pruebas de tratamiento de lixiviados en lote se muestra en la Figura 4.

Se utilizó un recipiente de vidrio (17 cm long x 10 cm diámetro), de sección circular. Electrodoos paralelos de una placas de acero al carbón (4 cm x 1.4 cm x 0.3 cm) SAE 1020 como ánodos y una lámina de cobre electrolítico como cátodos (5 cm x 5 cm x 0.1 cm) con una separación de 5 mm utilizando una relación de área de electrodos/volumen de líquido sugerida por Holt et al. (2002), de 6.9 a 43 m^2/m^3 y una relación de áreas óptima Cu-Fe de 4.3:1 modificado respecto a la relación de 3.5:1 reportado por Lugo-Lugo et al. (2010). Para la agitación se utilizó un agitador magnético.

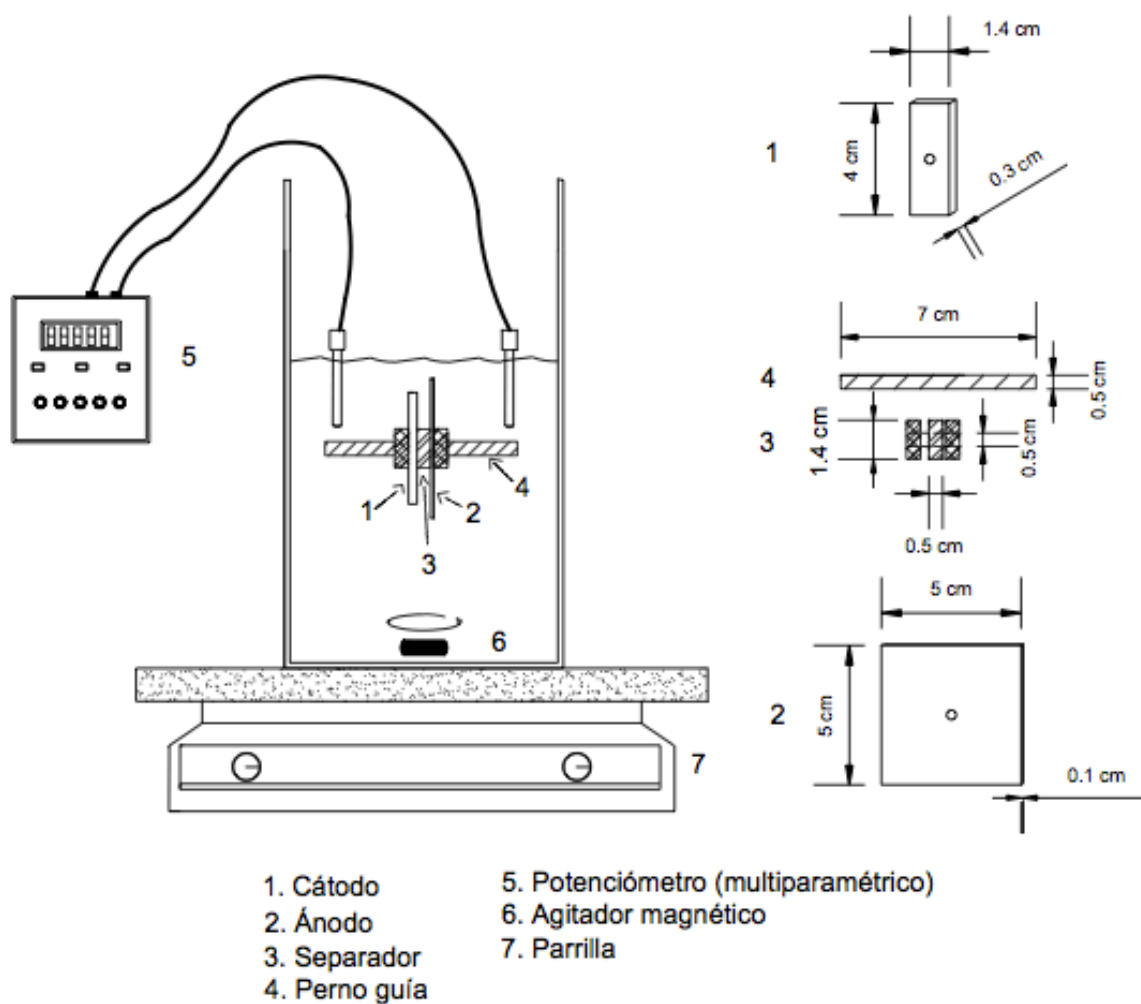


Figura 4. Esquema del arreglo de la celda Galvánica para el Proceso Galvánico y Tratamiento Galvano-Fenton

Para determinar las cinéticas reacción se monitoreó DQO, COT y color, como variables de respuesta, con duración de 5 horas, se tomaron alícuotas de 5 mL a las que se agregó NaOH 20M seguido de centrifugación inmediata a 5000 rpm para separar el material precipitante y se tomó el sobrenadante para su análisis posterior.

Se seleccionó para la prueba valores de pH de 2.8 y 5.0 de acuerdo a los diagramas de especiación se predice la presencia de Fe^{2+} en el lixiviado, lo cual es requerido para producir la reacción de Fenton en el proceso Galvano-Fenton. Se usó HCl (1:1) para ajustar los valores de pH.

5.5 Tratamiento por Galvano-Fenton (TGF)

En el TGF se agregó peróxido de hidrógeno (al 30% de concentración) distribuido durante los primeros 50 minutos de la prueba que duró 5 h. La relación $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ utilizada en este sistema fue de 1.19 g/L H_2O_2 / 267.2 mg/L Fe.

Antes de realizar las determinaciones fisicoquímicas, se adicionó cuatro gotas de NaOH 20M. Cada muestra fue centrifugada a 5000 rpm durante 5 minutos para separar el precipitado, se determinó en el sobrenadante DQO, color y COT.

5.6 Caracterización de lixiviado tratado

Se caracterizó el lixiviado tratado, de acuerdo a los parámetros indicados en la tabla 9, con lo que se determinó la efectividad del tratamiento realizado.

Se llevó a cabo un análisis por Espectroscopia Infrarroja (IR), Espectroscopia Ultravioleta (UV) y Fluorescencia del lixiviado crudo y tratado.

5.7 Caracterización de los lodos

Los lodos resultantes del proceso Galvano-Fenton, se caracterizaron por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y Análisis Semicuantitativo Elemental (EDS), y así como espectroscopia Infrarroja (sección 5.2). El análisis por MEB y EDS permite conocer la morfología del material así como los elementos que contiene y su porcentaje en la muestra. Este análisis se realizó utilizando un microscopio de alto vacío de la marca Jeol JSM-6610LV. La amplitud de las micrografías tomadas a 2000 aumentos.

5.8 Caracterización de los electrodos

Los electrodos se caracterizaron antes y después del tratamiento por MEB y EDS, las imágenes se capturaron por medio de un microscopio electrónico de barrido marca Jeol-5900-LV, empleando la imagen de electrones secundarios (*SEI*), en modo Low-vac - High-vac, con un voltaje de aceleración de 20 KeV, a una amplificación máxima de 100-5000x. Las muestras se colocaron sobre cinta de aluminio sin recubrimiento alguno para la prueba. Asimismo se realizó análisis *EDS* con una sonda Oxford acoplada para el análisis químico elemental por espectroscopia de energía dispersa de rayos X.

6. Resultados y Discusión

6.1 Estudio comparativo en el manejo de los vertederos de RSU y lixiviados en el Estado de México y en Denton, Texas

El manejo de los RSU como una problemática global para toda población por sus implicaciones de operación, de impactos social y ambiental, así como de oportunidades para su aprovechamiento económico, han sido discutidas como parte del proyecto “Bridging the Americas: Promoting Global Solutions for Local Landfill Problems through Student Service and Learning”, con la participación de estudiantes y profesores de la Universidad del Norte de Texas (UNT), EUA; la Universidad Nacional de La Plata (UNLP), Argentina y del Centro Interamericano de Recursos del Agua (CIRA) de la Universidad Autónoma del Estado de México (UAEM). Como parte del programa se realizaron actividades académicas, asistencia a conferencias y visitas en localidades del Valle de Toluca en México así como en las ciudades de Denton, Grand Prairie y Forth Worth en Texas, EUA así mismo en La Plata Argentina se realizó la presentación de los resultados en el V Congreso Internacional de Cambio Climático y Desarrollo Sostenible.

Dentro de los hallazgos encontrados, se aprecian importantes diferencias entre los vertederos en Texas (Denton y Grand Prairie), y los del Valle de Toluca, en el Estado de México (Atlacomulco y San Antonio La Isla). Estas divergencias se plantean en la Tabla 10.

Los vertederos visitados en el Valle de Toluca ofrecen un panorama del municipio de Atlacomulco con limitaciones económicas, aunque con un enfoque innovador al empezar a ver los RSU como un recurso aprovechable. Esto derivó en una importante inversión para la construcción de un biodigestor acoplado a un generador de energía eléctrica, a fin de aprovechar los gases generados en el vertedero, así como los que se producen del tratamiento de los residuos orgánicos. También se observó la construcción de su primer “macrocela” equipada con una geomembrana para contener los lixiviados.

El relleno sanitario del municipio de San Antonio La Isla, es operado por una empresa que realizó una importante inversión en maquinaria y equipo, la cual identifica claramente la oportunidad de un negocio prácticamente sin competencia en el país. En ambos casos

existen problemas potenciales por el manejo de los lixiviados donde hizo falta prácticas de diseño, construcción, manejo operativo y de monitoreo recomendadas por la legislación vigente (NOM-083-SEMARNAT-2003). Es importante mencionar que ambos vertederos carecen de monitoreos programados sobre la calidad físicoquímica de los acuíferos.

En las visitas a los vertederos de RSU en Texas resalta la organización, el nivel académico de sus administradores, el uso de tecnología de punta en la operación, administración y el monitoreo; el énfasis en el cumplimiento a las normas y la transparencia; su enfoque al ciudadano y al cuidado de su salud; la planeación financiera de largo plazo para la realización de proyectos y el nivel de autoridad para incidir en la toma de decisiones por quienes administran estas operaciones y la vinculación que mantienen con investigadores y alumnos de posgrado de la UNT a través de proyectos de investigación en esos vertederos.

En la Tabla 11 se presentan algunas observaciones generales entre la estructura de gobierno municipal para el Valle de Toluca y el estado de Texas que permiten explicar parte de las diferencias en las condiciones de los vertederos en ambas regiones visitadas, sin dejar de considerar la capacidad económica de los EUA respecto a México.

En el sistema de gobierno de Texas, EUA, las funciones de los encargados de la administración de los servicios municipales son de largo plazo que por igual permiten llevar a cabo proyectos del mismo alcance para mejoras de los servicios a la comunidad, incluyendo el manejo de los RSU desde su recolección hasta su aprovechamiento y disposición. En México, en contraste, los planes son modificados y llevados a cabo durante el periodo de gobierno en turno, con poca transparencia en muchos casos; y los directores de área, responsables de las tomas de decisiones de las mismas, son designados por el presidente municipal en turno, generalmente por motivos políticos antes que por experiencia o educación en las áreas de su competencia.

Tabla 10.- Características generales entre dos vertederos en el Valle de Toluca, Estado de México y dos vertederos en el Estado de Texas, EUA

	Estado de México, México		Texas, EUA	
Vertedero	Atacomulco	San Antonio La Isla	Denton	Grand Prairi
Tamaño relativo	Chico	Grande	Grande	Grande
Población que atiende	76,000 hab. (2005)	22,000 hab. (2010) + otros municipios. 1000 ton/semana	123,000 (2013) 800 – 1000 ton/día	183,000 (2013) 700 ton/día
Costo del servicio de recolección	Servicio público.	170 MXP/ton (9.7 USD/ton a 17.5 MXP/USD)	42 USD/ton	32 USD/ton
Administración del vertedero	Gobierno municipal	Inversión Privada	Gobierno Municipal	Gobierno Municipal
Supervisión de cumplimiento	SEMARNAT	SEMARNAT	EPA	EPA
Uso de geomembrana	Próximo a iniciar con Nueva. Macrocelda	A partir de su Administración Privada.	Si	Si
Manejo de Lixiviados	Captura en laguna y evaporación	Recirculación. En plan, envío a planta de tratamiento de aguas residuales	Recirculación	Envían por tubería a planta de tratamiento de aguas
Monitoreo de calidad de lixiviados	No	No	Si	Si
Monitoreo de agua subterránea	No	No	Si. También de los lixiviados	Si. Reportes son enviados a TCEQ
Generación de energía	Biodigestor de residuos orgánicos en pruebas. Actual vertedero requiere ductos para captura de metano.	Queman el metano	Electricidad para 1300 casas, 1.6 MW; 3x10 ⁶ gal/año de biodiesel	Envían gas metano a generador de energía eléctrica
Separación de residuos	En pruebas de separación, orgánico de inorgánico	Sin separación	Separan papel, plástico, metales, residuos verdes, material de construcción	Separan residuos verdes del resto
Formación, valores, actitudes de los administradores del vertedero.	Básica. Gran compromiso y nivel de esfuerzo ante limitación de recursos	Licenciatura. Enfoque de negocio.	Posgrado. Alto nivel Compromiso ante la ciudadanía y su salud	Posgrado. Alto nivel Compromiso ante la ciudadanía y su salud
Nivel de inversión	Medio	Alto	Muy alto	Muy alto
MXP: Pesos Mexicanos; TCEQ: Texas Commission on Environmental Quality; EPA: Environmental Protection Agency; SEMARNAT: Secretaría del Medio Ambiente y Recursos naturales				

Tabla 11. Comparativo entre los sistemas de administración y de gobierno de los estados de Texas, EUA y del Estado de México, México, que inciden en el manejo municipal de los RSU

	Sistema de Gobierno Municipal	
	Estado de México, México	Texas, EUA
Los ciudadanos	Los votantes encabezan el organigrama (teórico)	Los votantes encabezan el organigrama (teórico)
El alcalde (mayor)	Su equivalente es el presidente municipal. Es puesto de elección. Le reportan todas las funciones operativas, legal y de seguridad	Es puesto de elección, le reporta el administrador de la ciudad, el abogado general.
El administrador de la ciudad (the city manager)	Posición inexistente	Es puesto de carrera y elegido por méritos.
Funciones operativas y de seguridad	Posiciones designadas por el presidente municipal en turno.	Son puestos de carrera y elegidos por méritos.
Planes de largo plazo	Los planes son de 3 años, dentro del periodo de la administración en turno	Pueden crear reservas financieras para apoyar proyectos de largo plazo

Las diferencias aquí señaladas entre ambos sistemas de administración en la operación de los servicios públicos y de gobierno permiten establecer un referente para la mejora en el manejo integral de los RSU y una responsabilidad por extender los trabajos de investigación en la academia hacia su aplicación en beneficio de la sociedad e incentivando la generación de las políticas públicas que expandan estos beneficios.

6.2 Ubicación del vertedero

El lixiviado para este estudio se obtuvo de un vertedero de residuos sólidos urbanos (RSU) (Figura 5), ubicado en el municipio de Atlacomulco Estado de México con una población de 93,718 habitantes y una superficie de 258.648 km² a una altitud de 2,570 m.s.n.m.; se estima una producción de 7,000 m³ de lixiviado por año (Brennan et al, 2015), asumiendo 0.2 m³/ton de RSU y una alcalinidad de 6,825 mg /L as CaCO₃. Basado en la alcalinidad de este lixiviado se estima que aproximadamente 41 toneladas de CO₂ por año son retenidos en el lixiviado como bicarbonatos (Deutsch, 1997) y que no son liberados a la atmósfera.

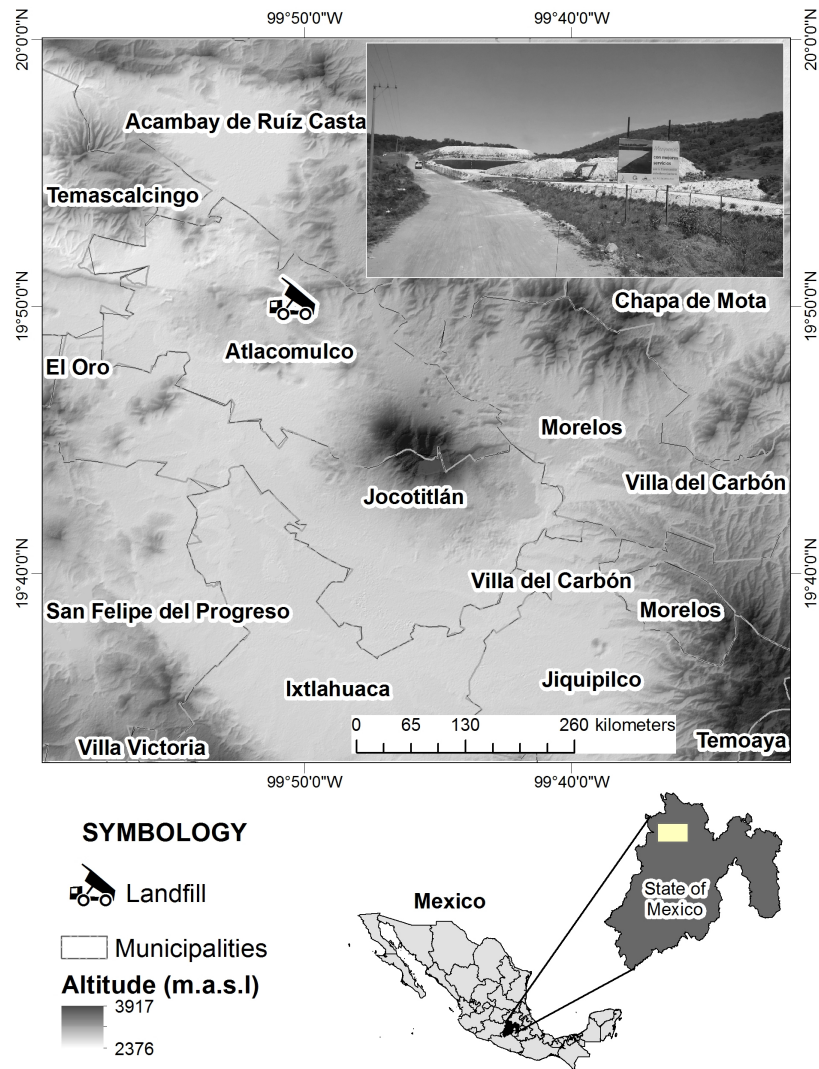


Figura 5. Ubicación del vertedero de RSU en Atlacomulco

6.3 Caracterización fisicoquímica del lixiviado

Se realizaron seis muestreos del relleno de Atlacomulco obtenidas entre febrero de 2015 y marzo de 2016, las muestras simples presentan una coloración café oscuro, la mayor parte de sus componentes se mantienen en solución con una mínima presencia de sedimento. El lixiviado corresponde a un relleno en uso de al menos 8 años de antigüedad. Los resultados de su caracterización se presentan en la Tabla 12.

Tabla 12. Parámetros fisicoquímicos determinados en las muestras de lixiviado de RSU de Atlacomulco, Edo. Méx.

Parámetro	Unidad	M1 (13Feb15)	M2 (18Abr15)	M3 (18Nov15)	M4 (1oDic15)	M5 (11Ene16)	M6 (16Mar16)
pH		7.8	8.2	8.2	8.5	8.5	8.7
Conductividad Electrolítica (CE)	mS/cm	2.55	18.82	9.75	20.97	25.34	23.7
Alcalinidad	mg/L CaCO ₃	1,069.3	6,825.00	2,997.0	13,320.0	14,374.6	10,396.7
Acidez	mg/L CaCO ₃	113.4	2,028.89	ND	4,191.0	1,025	2,050
Carbono total	mg/L CT	ND	4,454.00	ND	ND	5,392.8	8,445
Carbono inorgánico	mg/L CI	ND	1,471.60	ND	ND	2,263.3	3,771
Carbono orgánico total	mg/L COT	ND	2,982.60	ND	ND	3,128.4	4,674
DQO	mg/L O ₂	794	7,440.00	3,312.00	6,456.0	8,110	9,662.5
DBO	mg/L DBO ₅	80.5	331.18	171.38	284.0	295.9	276.9
Relación DBO / DQO		0.10	0.044	0.051	0.043	0.036	0.028
Cloruros	mg/L Cl ⁻	560.5	5,438.03	1,353.8	2,000.4	2,501	2,768.3
Sulfatos	mg/L SO ₄ ²⁻	193.5	2,171.69	326.32	1,489.4	ND	2,483.6
N-amoniacal	mg/L N-NH ₄ ⁺	8.05	810.67	ND	572.5	ND	1,975
Nitratos	mg/L NO ₃ ⁻	10.8	71.15	ND	ND	62.4	7.59
Nitritos	mg/L NO ₂ ⁻	0.28	0.008	ND	ND	2.15	1.79
Fósforo total	mg/L Ptotal	0.43	12.31	ND	726.2	11.85	13.25
Sodio	mg / L Na	267.7	1,728.91	ND	1,260.0	1,437.1	1,639.4
Potasio	mg / L K	136.9	843.89	ND	491.38	438.9	996.5
Calcio	mg / L Ca	55.0	229.56	ND	96.75	113.7	90.6
Magnesio	mg / L Mg	27.4	229.85	ND	147.73	123.6	118.0
Silicio	mg / L Si	< 0.5	28.40	ND	ND	11.6	11.7
Hierro	mg / L Fe	1.0	20.29	ND	10.77	16.8	17.02
Cromo	mg / L Cr	< 0.5	2.35	ND	ND	1.45	1.69
Manganeso	mg / L Mn	0.8	1.66	ND	ND	1.08	0.81
Niquel	mg / L Ni	< 0.5	0.51	ND	ND	0.34	0.41
Zinc	mg / L Zn	< 0.5	0.46	ND	ND	0.77	0.97
Cadmio	mg / L Cd	< 0.5	0.03	ND	ND	0.02	0.012
Cobre		ND		ND	0.241		
Sólidos Disueltos Totales (SDT)	mg/L SDT	2,099	14,121	ND	ND	13,032	14,387
Sólidos Suspendidos Totales (SST)	mg/L SST	41	975	ND	ND	ND	123
ND: No determinado; Unidades de CE en M1: µS/cm; M1: muestra de laguna de almacenamiento M3: muestra en temporada de lluvia							

Al cotejar los parámetros en la muestra de lixiviado en estudio se determinó que éstos corresponden a un lixiviado entre edad mediana a vieja como se detalla a continuación. Para realizar la interpretación fisicoquímica de las características del lixiviado se construyeron diagramas de distribución de especies en el programa “medusa program” y se consideraron los datos de la muestra M2.

6.3.1 pH

El pH de 8.2 obtenido en la muestra de lixiviado analizada sugiere un relleno clasificado como de edad media tendiendo a edad vieja, según la guía propuesta por Luo et al., (2015), en donde predomina la última etapa del proceso de descomposición de un lixiviado predominantemente metanogénica. De acuerdo con las cifras reportadas por Renou (2008), en la Figura 6 se puede observar el valor promedio de varios rellenos de acuerdo con sus años de funcionamiento. El valor reportado para la muestra de estudio esta ubicada entre la etapa de transición de edad media a vieja.

De acuerdo a la edad estimada del lixiviado caracterizado es posible la presencia de sustancias húmicas que ocasionan una biodegradación lenta y que forman complejos con diferentes iones metálicos, particularmente con Al^{3+} , Fe^{3+} y Cu^{2+} (Rodríguez and Núñez, 2011). Las sustancias húmicas son mezclas complejas y muy heterogéneas de materiales polidispersos formados por reacciones bioquímicas y químicas durante la descomposición y transformación de restos vegetales y microbianos en un proceso denominado humificación. Las sustancias húmicas están constituidas por ácidos húmicos y ácidos fúlvicos. En los sistemas acuáticos como ríos constituyen el 50% de la materia orgánica disuelta controlando el pH de estos medios por su capacidad reguladora de pH (Martín, 2011).

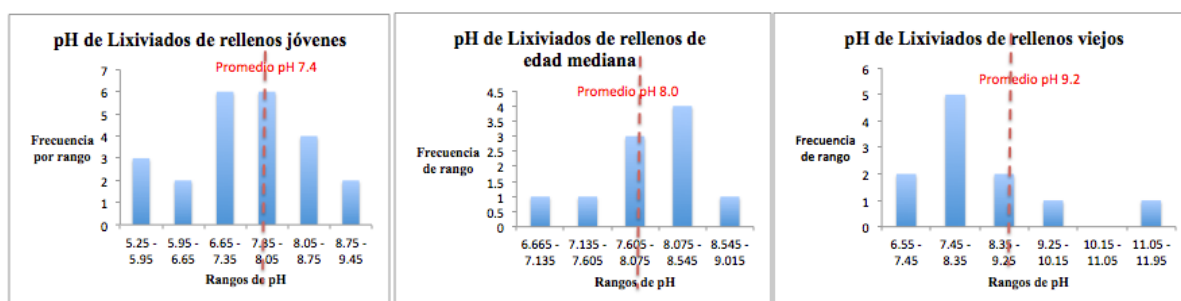


Figura 6. Valores de pH en función de la antigüedad de rellenos. Elaboración propia con datos del artículo de Renau et al. (2008)

Como se puede apreciar en la Figura 7, al valor de pH de la muestra (8.2) y de acuerdo a las reglas de solubilidad los iones Na^+ , K^+ , Cl^- y NO_3^- presentes en el lixiviado caracterizado permanecen en solución (Chang and Goldsbay, 2013). Las concentraciones mayores

corresponden al Na^+ y al Cl^- . La elevada solubilidad del K^+ , Cl^- y NO_3^- permiten que estos iones permanezcan en solución en casi todo el intervalo de pH de 0 a 14.

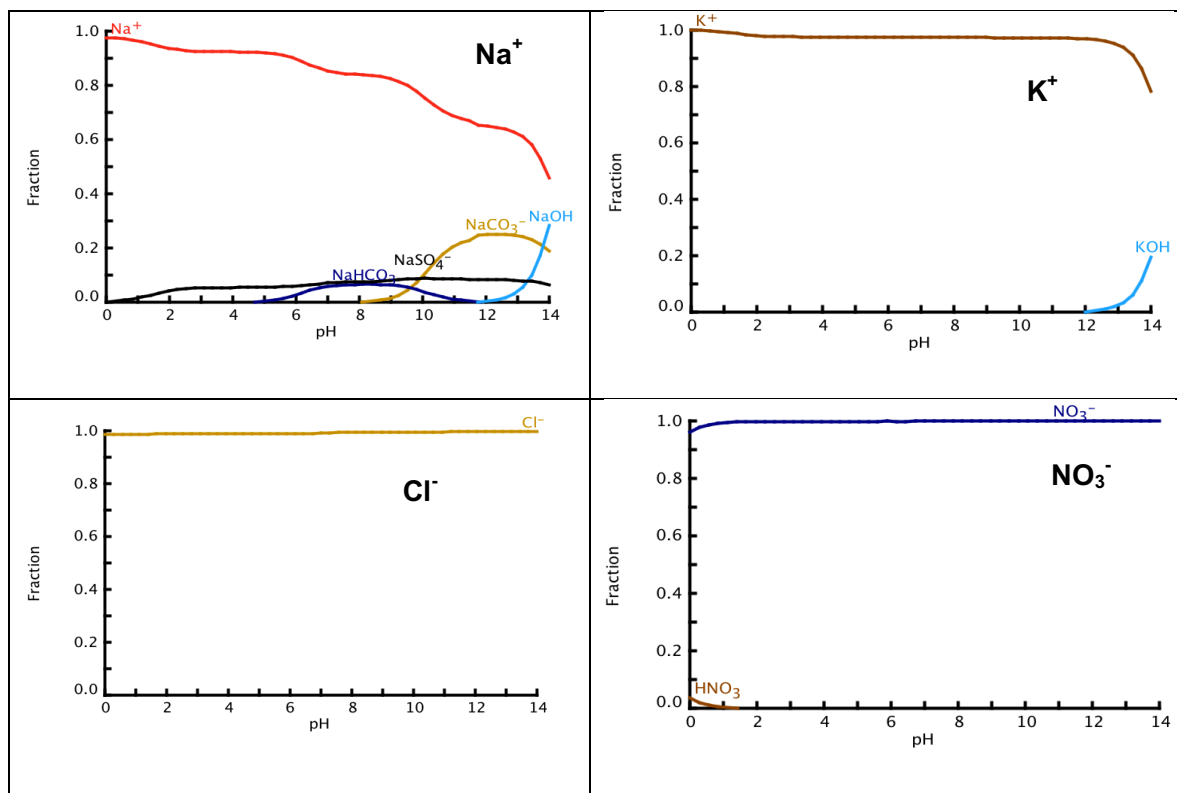


Figura 7. Diagramas de distribución de especies de componentes solubles en la muestra de lixiviado

La presencia de estos componentes iónicos en el medio de estudio, en lo general contribuyen como electrolitos soporte en el proceso Galvánico; sin embargo también podrían tener efectos adversos durante el proceso Galvano-Fenton; es el caso de los Cl^- que en experimentaciones controladas estudiadas por Laat y Le (2006) reportan un efecto negativo en la eficiencia de los sistemas $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ y $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ debido a la formación de clorocomplejos y Fe^{3+} así como la capacidad secuestrante del radical OH^\bullet por el ion Cl^- . En el lixiviado de estudio se tiene una composición compleja en donde si bien se podría tener una relativa inhibición de la reacción Fenton, también por los mismos autores se sabe que la formación de radicales Cl^\bullet y $\text{Cl}_2^{\bullet-}$, tienen un efecto oxidante sobre la materia orgánica. Respecto a la presencia de NO_3^- (1.147 mM en el lixiviado), Comminellis y Chen (2010)

reportan la posible formación de nitritos y amonio entre otros, dependiendo de las condiciones; por ejemplo, en medio ligeramente alcalino podría formar nitritos a bajos potenciales catódicos en tanto que a potenciales elevados se podría formar el ión amonio. En el caso del lixiviado de este proyecto, la cantidad presente de NO_3^- es mínima y podría esperarse una transformación a amonio.

6.3.2 Conductividad eléctrica y sólidos totales

La conductividad eléctrica (CE) reportada en otros estudios varía sin mostrar un patrón específico. Fan et al. (2006) reporta la caracterización de tres rellenos (indicados como A, B y C) representativos de 3 tipos de sitios en Taiwan y compara al mismo tiempo con otros rellenos de Hong Kong; establece que existe una correlación de la CE con los sólidos totales (ST). La concentración de sólidos disueltos totales en el lixiviado del relleno de Atlacomulco son más elevados que los ST reportados por Fan et al. (2006) y también existe una mayor presencia de Na, K, Ca y Mg (Tabla 13).

Tabla 13. Comparación de la conductividad electrolítica (CE) estudiada en Taiwán por Fan et al., (2006) y referida al relleno de Atlacomulco

	A	B	C	JB,Hong Kong	GDB, Hong Kong	Atlacomulco
Tipo	Urbano	Urbano	Rural			Urbano
Edad (Años)	11 – 17	10	12	3.5	11	8 – 10
CE media (mS/cm)	8.6	23.7	19.6	8.5 – 12	2.5 – 11.8	18.8
DE (mS/cm)	2.9	7.2	5.8			
ST media (mg/L)	3940.9	9619.5	6786.9	2680–5580	920–4500	14121 (SDT)
DE (mg/L)	1343.2	2630.6	2111.0			
K	198–778	184–1799	312–2243	270–632	78–416	843.89
Na	320–1342	297–3524	431–3142	484–1190	132–743	1728.9
Ca	47.2–137.5	67.2–133.7	15.9–61	-	-	229.56
Mg	27.8–103	23–163	15.7–157	35–63	9–26	229.85
DE: Desviación Estándar						

La elevada conductividad eléctrica de la muestra de lixiviado en estudio favorecerá el efecto sinérgico en el sistema electroquímico a realizarse.

6.3.3 Alcalinidad

Debido a que la alcalinidad en cuerpos de agua superficial es primariamente una función del contenido de bicarbonatos, carbonatos e hidróxidos de elementos tales como Ca, Mg, Na, K o NH_4^+ , ésta es tomada como un indicador del contenido de la concentración de estos constituyentes (Rice et al., 2012). La alcalinidad en las aguas residuales ayuda a amortiguar los cambios en el pH causado por la adición de ácidos (Rice et al., 2012).

El valor típico de alcalinidad de agua residual doméstica está en un rango de 50 a 200 mg/L como CaCO_3 (Metcalf & Eddy, 2003). La muestra del lixiviado M2 presentó un valor de 6,825.00 mg/L como CaCO_3 , equivalente a 8,196.29 mg/L HCO_3^- y 64.04 mg/L CO_3^{2-} , mismos que fueron calculados usando las ecuaciones de Deutsch (1997), ecuaciones 10-11 (Rodier, 1998):

$$[\text{HCO}_3^-] \frac{\text{mg}}{\text{L}} = \frac{\text{Alk} \left(\frac{\text{mg de CaCO}_3}{\text{L}} \right)}{1 + \frac{2 \times 10^{-10.3}}{10^{-\text{pH}}} \times 50} \times 61 \quad (10)$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] \frac{\text{mg}}{\text{L}} = \frac{\text{Alk} \left(\frac{\text{mg de CaCO}_3}{\text{L}} \right)}{2 + \frac{10^{-\text{pH}}}{10^{-10.3}}} \times 60 \quad (11)$$

De acuerdo con el valor de pH 8.2 que presenta la muestra de lixiviado hay un predominio de bicarbonatos (Figura 8). Una fracción pequeña (menor del 10%), de la especie carbonato presente en el lixiviado se combina con calcio y magnesio en forma sólida.

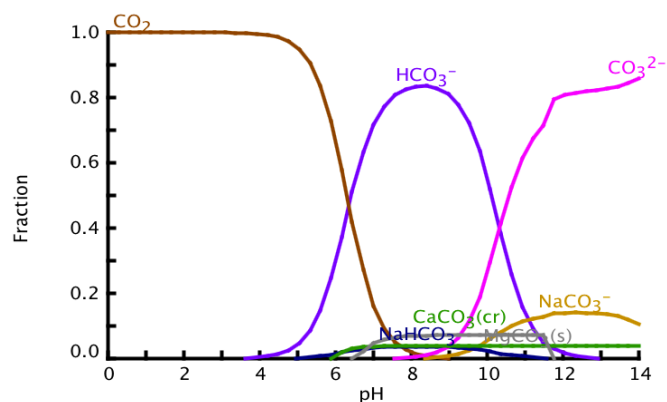


Figura 8. Diagrama de especiación de carbonatos y bicarbonatos

Esta concentración de bicarbonato se combina principalmente con el Ca y Mg disponible como se puede ver en la Figura 9, así como en menor proporción con los sulfatos y fosfatos.

La insuficiente presencia de iones Ca y Mg representa una oportunidad en esta investigación, y mediante la adición de cloruro de calcio (R40) e hidróxido de calcio (R57), se llevo a cabo la precipitación de la alcalinidad presente, reduciendo la cantidad de ácido consumida al momento de acidular la muestra en los tratamientos electroquímicos, así como disminuir la concentración de sulfatos, fosfatos y materia orgánica.

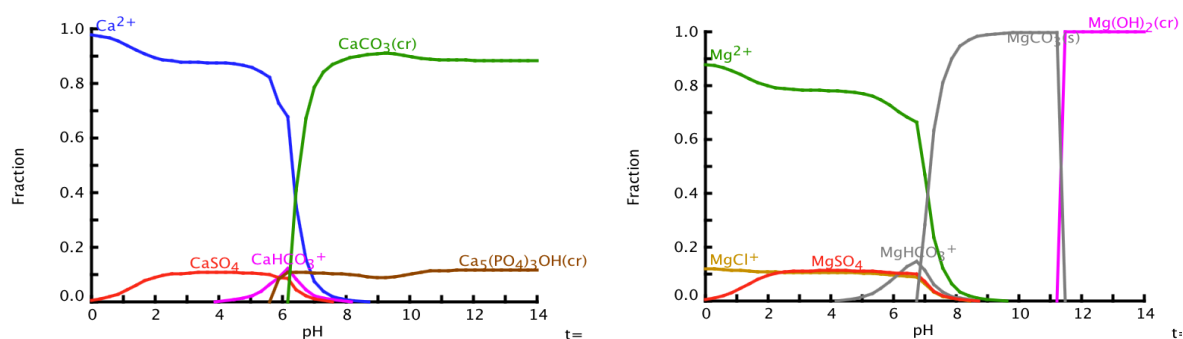


Figura 9. Diagrama de especiación de calcio y magnesio como carbonatos

6.3.4 Acidez

En la muestra caracterizada, la acidez analizada es de 2028.89 mg/L como CaCO_3 que corresponde a la presencia de anhídrido carbónico libre, mismo que puede ser calculado como CO_2 libre a partir de la alcalinidad y del valor del pH (Rodier, 1998). En el lixiviado es muy pequeña la concentración de CO_2 libre (2.1×10^{-4} mg/L), lo que concuerda con el diagrama de distribución de especies de bicarbonatos y carbonatos (Figura 8). La acidez expresada como ácido carbónico es extremadamente pequeña, su efecto en la generación de protones es baja y neutralizado por la actividad buffer de la elevada alcalinidad.

6.3.5 Carbono inorgánico, orgánico y total

El carbono orgánico total (COT) de la muestra de lixiviado presentó una concentración de 2982 mg/L, de acuerdo con Ziyang et al. (2009) (Tabla 14) el valor de COT tiende a disminuir con el tiempo; el valor COT es elevado con respecto a esta referencia. Debe considerarse que el relleno de Atlacomulco estaba en operación, por lo que se asume que hay materia orgánica que aporta lixiviado fresco, incrementándose el contenido del COT. Según Kjeldsen et al. (2002) en esta situación debe prevalecer la fase metanogénica. Mientras, Lo (1996) reporta un valor menor de COT de 1565 mg/L en un relleno activo con diez años de uso.

Tabla 14. Tabla comparativa de la caracterización fisicoquímica de lixiviados de acuerdo a su antigüedad en un relleno de Laogang, Shangai (Ziyang et al., 2009) y el presente estudio

	COT (mg/L)	N-NH ₄ ⁺ (mg/L)	PO ₄ ³⁻ (mg/L)	pH	ST (mg/L)
Lixiviado Fresco (relleno en operación)	9870	4632	20.20	7.71	28400
Lixiviado semi-maduro (5 años de antigüedad)	809	2197	1.71	8.38	13205
Lixiviado Maduro (10 años de antigüedad)	182	1388	0.36	8.60	6700
Lixiviado de Atlacomulco	2982.6	810.67	31.38	8.2	14121
COT: Carbono orgánico Total; ST: Sólidos Totales					

6.3.6 Demanda Química de Oxígeno (DQO)

La DQO es usada para cuantificar el contenido de materia orgánica tanto aguas residuales como de agua natural (Rice et al, 2010).

La muestra analizada de lixiviado presenta más del 90% en sólidos disueltos totales (SDT) en la que se observa físicamente un mínimo de sedimento, por lo que podría atribuirse a la DQO soluble, biodegradable y no biodegradable (Kjeldsen, 2002). Esto indica que el lixiviado en estudio tiene prácticamente toda su DQO en forma soluble. El valor de DQO del lixiviado de Atlacomulco es de 7440.0 mg O₂/L que bien podría clasificarse en una edad mediana. Existe una disminución de los valores de DQO al paso del tiempo, en el que eventualmente se estabilizan y persisten en su mayoría compuestos recalcitrantes. En la Figura 10 se presentan valores típicos de DQO de lixiviados provenientes de rellenos clasificados por su edad de acuerdo con Renou et al (2008).

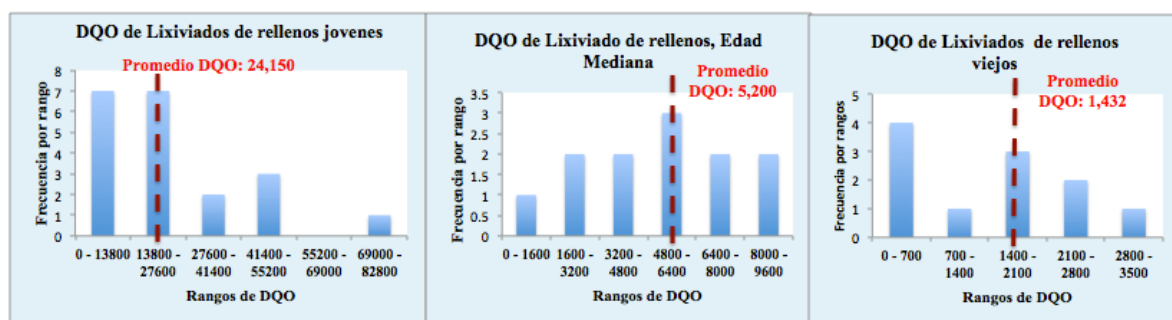


Figura 10. Valores de DQO en función de la antigüedad de rellenos. Elaboración propia con datos de Renou et al. (2008)

6.3.7 Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO₅)

La DBO de cinco días (DBO₅) es el parámetro más ampliamente usado para la contaminación orgánica biodegradable tanto de agua superficial como residuales (Metcalf & Eddy, 2003).

La muestra tiene una DBO₅ de 331.18 mg /L. Este valor se ubica entre un lixiviado de mediana edad y viejo (Renou et al., 2008), como se observa en la Figura 11. Su proporción respecto a la DQO refleja que el lixiviado es difícilmente tratable por métodos biológicos,

por lo que los procesos de oxidación avanzada (POA) podrían ser una alternativa viable para su tratamiento (Abbas, 2009).

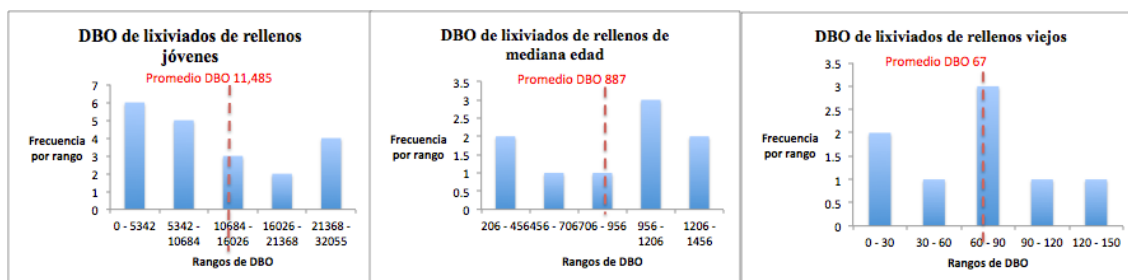


Figura 11 Valores de DBO₅ en función de la antigüedad de rellenos. Elaboración propia con valores reportados por Renou et al. (2008)

El índice de biodegradabilidad (DBO₅/DQO) de un lixiviado es otro indicador ligado a la edad del relleno. En la muestra caracterizada se obtiene un valor de 0.044, que lo ubica como un lixiviado entre edad mediana y edad vieja, de naturaleza estabilizada (Figura 12), debido a la presencia de grandes moléculas de orgánicos recalcitrantes, es decir de baja biodegradabilidad (Orescanin et al., 2012). Estos contaminantes orgánicos llamados también persistentes son popularmente tratados de manera efectiva por los procesos Fenton y ElectroFenton conocidos como Procesos de Oxidación Avanzada (Brillas, 2009).

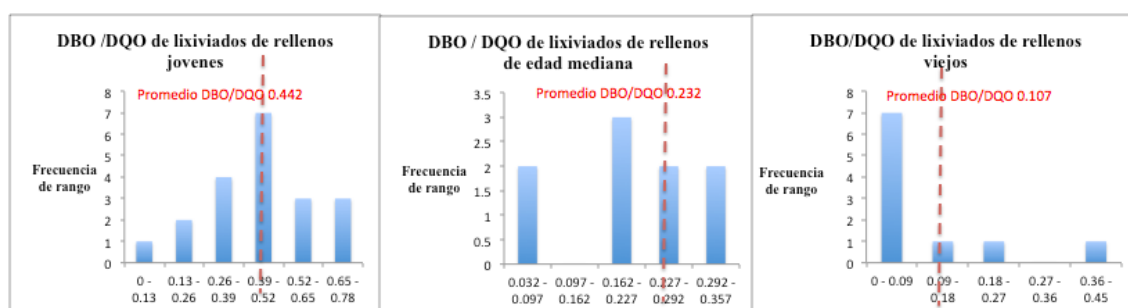


Figura 12. Valores de la relación DBO₅/DQO en función de la antigüedad de rellenos. Elaboración propia con datos de Renou et al. (2008)

6.3.8 Cloruros

La presencia de cloruros en medio acuoso, favorecen la conductividad eléctrica y la oxidación de la materia orgánica en el tratamiento electroquímico. Orescanin et al. (2012) reportan la oxidación de materia orgánica y amonio por oxidación anódica indirecta con cloro libre e hipoclorito generados por la oxidación de cloruros presentes en el lixiviado en placas anódicas de hierro.

La concentración de cloruros en la muestra caracterizada reporta 5438.03 mg/L, que es elevada en comparación con otros lixiviados como el reportado por Kjeldsen et al. (2002), con un valor promedio de 2,120 mg/L. Su comportamiento es constante en toda la escala de pH (Chang y Goldsby., 2013).

6.3.9 Sulfatos y fosfatos

Se puede observar en la Figura 13, que a pH 8.2 el sulfato presente en la muestra de lixiviado contiene 2171.6 mg/L, se encuentra disuelto: 80% como ion SO_4^{2-} ; 10% como ion NH_4SO_4^- y 10% como ion NaSO_4^- , de acuerdo con las reglas de solubilidad las especies que contienen al sodio, al ion amonio y a los sulfatos son solubles (Chang y Goldsby, 2013).

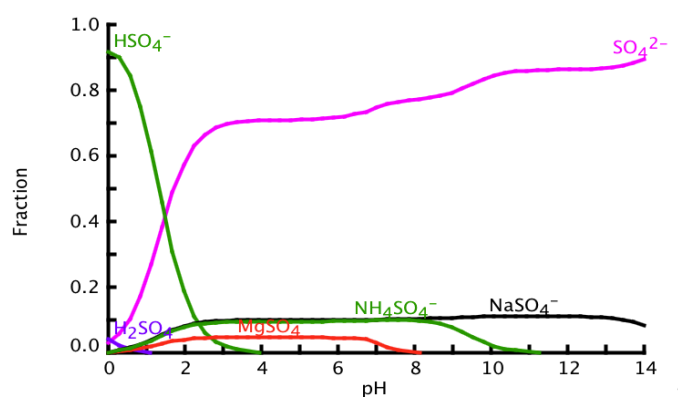


Figura 13. Diagrama de distribución de especies del ión sulfato

La presencia del fosfato fue determinada como fósforo total en una concentración de 12.31 mg/L. En la Figura 14 se observa que un 80% del mismo se encuentra de manera sólida como trifosfato hidróxido de calcio $[\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}]$ y el remanente en forma libre. Según

Bashir et al. (2013), es posible eliminar la presencia de fosfatos en los lixiviados tratados por electrofenton, por otro lado Moravia et al. (2013) reportan también la separación de iones fosfato durante la reacción de Fenton por adsorción en los lodos generados en el proceso.

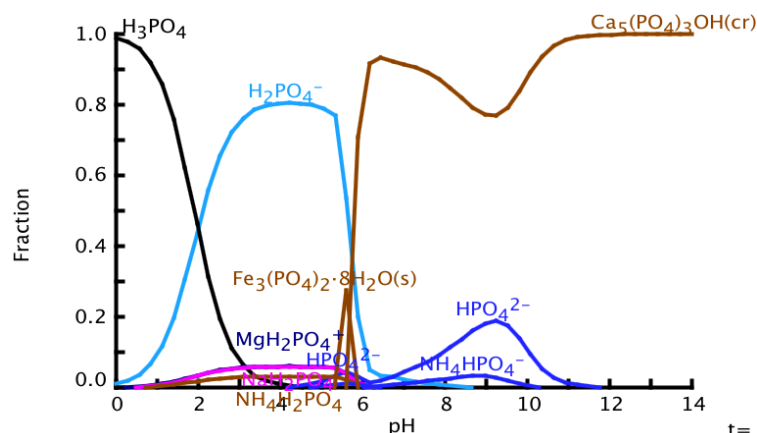


Figura 14. Diagrama de distribución de especies del ión fosfato

6.3.10 Nitrógeno, $N-NH_4^+$

El nitrógeno en la muestra analizada, se encuentra presente predominantemente como nitrógeno amoniacal ($N-NH_4^+$) con una concentración de 810.67 mg/L y a pH de 8.2. La presencia del $N-NH_4^+$ en los lixiviados se explica como el producto de la descomposición de proteínas. La concentración del $N-NH_4^+$ aumenta con la edad de los rellenos de RSU hasta su estabilización, la infiltración de líquidos podría ser el único mecanismo mediante el cual la concentración podría disminuir durante la descomposición de los residuos (Kjeldsen et al., 2002). Kulikowska y Klimiuk (2008) reportan que después de un periodo de 3 a 8 años, la concentración de nitrógeno amoniacal alcanza valores entre 500 y 1500 mg/L y permanece en este nivel por al menos 50 años. La concentración de la muestra de lixiviado en estudio está en este intervalo.

Al incrementar el pH de la muestra de lixiviado a partir de 9.6 es posible efectuar la liberación de NH_3 coincidiendo con el diagrama de especiación la Figura 15. Con la finalidad de aprovechar el $N-NH_4^+$, es posible capturarlo en una trampa en medio ácido. La eliminación preliminar del $N-NH_4^+$ facilitaría la posterior oxidación de materia orgánica, y

se evitaría que el oxidante (OH^\bullet) generado en el proceso de Galvano Fenton se consuma primero. Deng y Englehart (2006) reportan que cuando la remoción de N-NH_4^+ y la de DQO están en competencia, la primera es dominante.

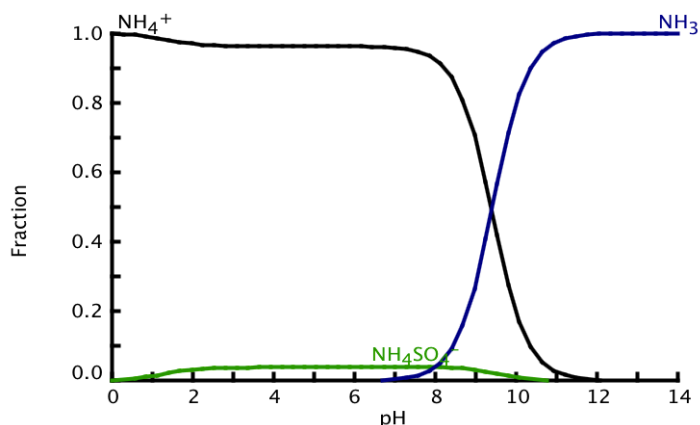


Figura 15.- Diagrama de distribución de especies del nitrógeno amoniacal

6.3.11 Metales

Tanto el calcio como el magnesio presentes en la muestra de lixiviado, permanecen predominantemente disueltos hasta un pH 6; en el pH de 8.2 de la muestra de lixiviado, éstos se encuentran en forma sólida como CaCO_3 y como $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ (Figura 16), y MgCO_3 (Figura 17). La cantidad presente de los compuestos sólidos de calcio y magnesio, se encuentra en suspensión. Roldan y Ramírez (2008) menciona a los metales alcalinotérreos (Ca^{2+} y Mg^{2+}) entre los iones que se relacionan positivamente con la conductividad eléctrica, por lo que se asume que su presencia en la parte Galvánica es favorable.

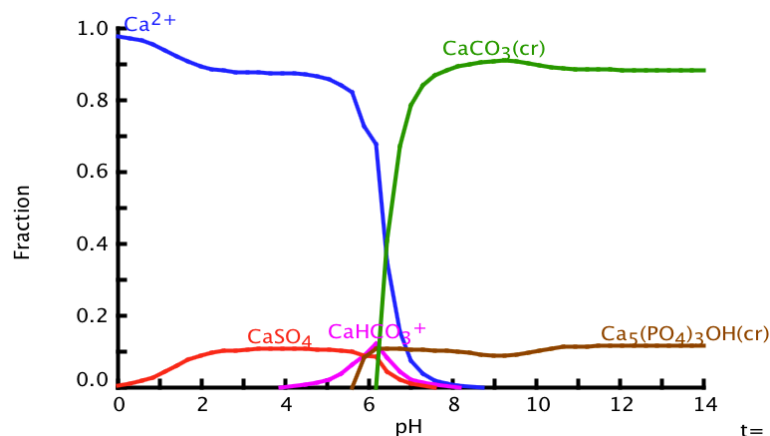


Figura 16. Diagrama de distribución de especies del calcio

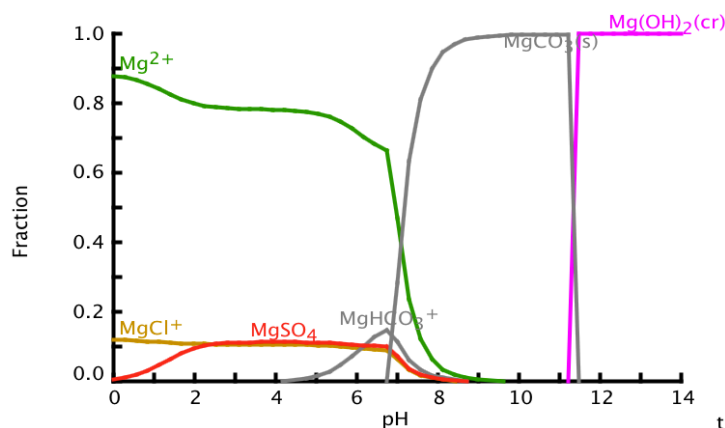


Figura 17. Diagrama de distribución de especies del magnesio

El hierro presente en la muestra también se encuentra formando un compuesto sólido, Fe(OH)_2 al pH del lixiviado (Figura 18). A un pH 5 y menor, el ion SO_4^{2-} capta aproximadamente un 15% del Fe^{2+} presente como FeSO_4 . Por esta razón la presencia de iones sulfato en los procesos electroquímicos debe ser controlada para evitar disminuir su eficiencia, ya que en el sistema se generan iones de Fe^{2+} que podrían ser captados por el ion SO_4^{2-} , en lugar de ser aprovechados en los mecanismos de generación del radical OH^\bullet que oxida la materia orgánica.

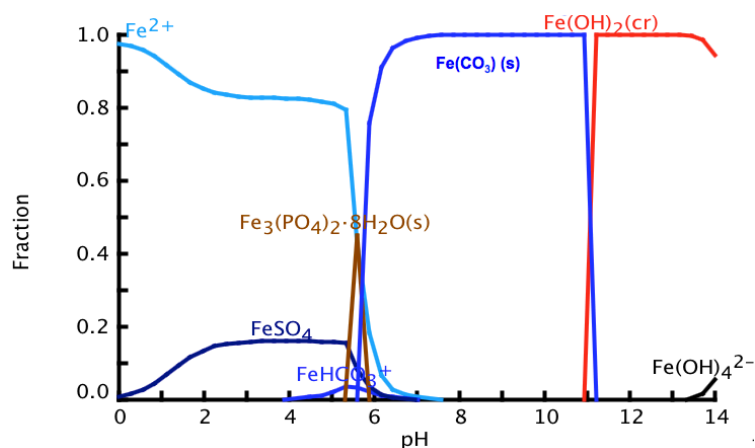


Figura 18. Diagrama de distribución de especies del Fe^{2+}

6.4 Tratamiento fisicoquímico (TFQ)

Una muestra de lixiviado obtenida del relleno de Atlacomulco en Marzo del 2016 (M6) se caracterizó antes y después de su tratamiento fisicoquímico con R40/R57, los resultados se presentan en la Tabla 15.

El tratamiento se realizó agregando 28.3 g de R40 y 11.7 g de R57 a un litro de lixiviado, sin exceder un valor de pH de 9.5 para evitar la liberación de amoníaco. Se mantiene por 5 minutos a una agitación constante de 250 rpm. Después de una hora de reposo se separó el sobrenadante del sedimento y se procedió a su caracterización.

Tabla 15. Parámetros fisicoquímicos del lixiviado antes y después de TFQ

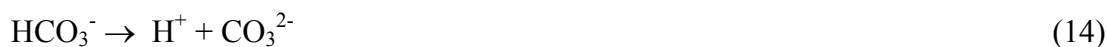
Parámetro	Unidad	Sin tratar	TFQ
pH		8.7	9.5
Conductividad Electrolítica (CE)	mS/cm	23.7	53.32
Alcalinidad	mg/L CaCO ₃	10,396.7	6,166.4
Acidez	mg/L CaCO ₃	2,050	0
Carbono Orgánico Total (COT)	mg/L TOC	4,674	2,329.6
Demanda química de Oxígeno (DQO)	mg/L COD	9,662.5	5,535
Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO ₅)	mg/L DBO ₅	276.9	58.1
DBO ₅ / DQO		0.044	0.010
Cloruros (Cl ⁻)	mg/L Cl ⁻	2,786.3	ND
Sulfatos (SO ₄ ²⁻)	mg/L SO ₄ ²⁻	2,483.6	403.4
(N-NH ₄ ⁺)	mg/L N-NH ₄ ⁺	1,975	2,010
Nitrato (NO ₃ ⁻)	mg/L NO ₃ ⁻	7.59	4.23
Nitrito (NO ₂ ⁻)	mg/L NO ₂ ⁻	1.79	0.08
Fosforo total	mg/L P total	13.25	0.56
Sodio	mg / L Na	1,639.4	1,790.7
Potasio	mg / L K	996.5	1,052.6
Calcio	mg / L Ca	90.6	6,070.5
Magnesio	mg / L Mg	118.0	109.8
Hierro	mg / L Fe	17.02	2.03
Cromo	mg / L Cr	1.69	0.54
Manganeso	mg / L Mn	0.81	0.14
Níquel	mg / L Ni	0.41	0.65
Zinc	mg / L Zn	0.97	0.21
Cadmio	mg / L Cd	0.012	0.062
Solidos Disueltos Totales (SDT)	mg/L TDS	14,387	50,181
Solidos Suspendidos Totales (SST)	mg/L TSS	123	269
TFQ: Tratamiento Físico-químico			

Los sulfatos y fosfatos disminuyeron más del 83% de acuerdo a los diagramas de distribución de especies (Figura 13 y Figura 14). El N-NH₄⁺ disminuye aproximadamente un 10% debido al incremento del pH a 9.5 (Figura 15). Los metales en lo general

disminuyeron, excepto el Ca que aumenta por efecto de los reactivos precipitantes y que es requerido para la remoción de sulfatos y la captura de productos de degradación de la materia orgánica. El incremento sustancial de los SDT es debido a que hay un incremento en el contenido de Ca.

El tratamiento FQ aplicado redujo aproximadamente el 43% de la DQO presente; la relación DBO_5/DQO disminuyó de 0.044 a 0.01, esto se explica por la presencia del Ca que favoreció también la precipitación en una proporción mayor de compuestos biodegradables. La disminución de la DQO se obtuvo al considerar la mezcla de R40/R57, efecto que se encontró al establecer las condiciones de operación de este tratamiento. El uso de R40 permite la separación de materia orgánica suspendida mientras la combinación de ambos reactivos ayuda a la precipitación y separación de la materia orgánica e inorgánica. El COT disminuye aproximadamente el 50% del total del lixiviado crudo.

Las reacciones 12, 13, 14 y 15 muestran la captura de CO_2 , es através de la formación de H_2CO_3 , el cual puede ser disociado como HCO_3^- y CO_3^{2-} . Los iones CO_3^{2-} en presencia de Ca forman CaCO_3 , el cual es un sólido insoluble.



El lixiviado crudo tiene un valor de pH de 8.2 por lo que predomina la especie HCO_3^- capaz de perder un protón y de reaccionar con el ión Ca^{2+} precipitando en forma de CaCO_3 (Figura 19).

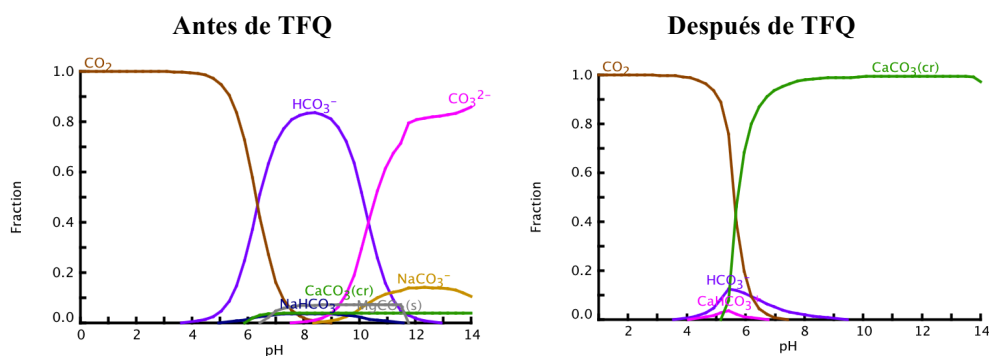
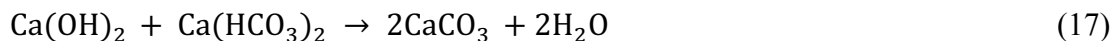
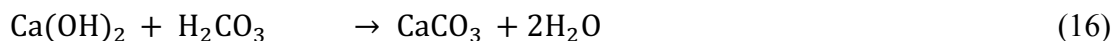


Figura 19. Diagrama de distribución de especies del ión HCO_3^-

La cantidad de los compuestos de calcio (R40 y R57) se definieron experimentalmente hasta un pH entre 9.2 y 9.5 como máximo, con la finalidad de evitar la liberación de amoníaco. El excedente de calcio usado para el ajuste del pH después de eliminar la alcalinidad se combinó con SO_4^{2-} , PO_4^{3-} y sustancias húmicas presentes; quedando una fracción en solución. Los aniones precipitaron al reaccionar con el calcio y parte con las sustancias húmicas al complejarse con este ión (Ouatame et al., 1999).

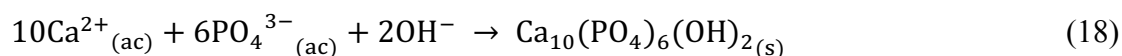
Como puede observarse, por medio de la precipitación química es posible obtener un efluente limpio, exento de materia en suspensión o en estado coloidal, mediante este proceso, se llega a eliminar de 80 a 90% de materia total suspendida, de 40 a 70% de DBO_5 y de 80 a 90% de bacterias patógenas (Metcalf y Eddy 2003).

Las reacciones 16 y 17 explican los procesos ocurridos en el TFQ

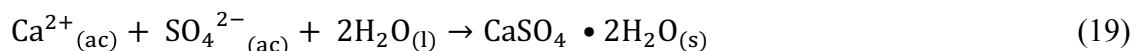


Por consiguiente, es necesario añadir la cantidad suficiente de compuestos de calcio para combinarse con todo el anhídrido carbónico libre y con el ácido carbónico (anhídrido carbónico semicombinado o bicarbonatos), para producir carbonato de calcio el cual actúa como precipitante (Metcalf y Eddy 2003).

La reacción 18 muestra la precipitación de PO_4^{3-} , al utilizar iones metálicos polivalentes como lo es el Ca^{2+} formando hidroxiapatita, a un valor de pH alcalino.



Por otro lado el ion SO_4^{2-} representa la forma oxidada más estable del azufre el cual es soluble en agua. El sulfato disuelto puede ser reducido a sulfito y volatilizado a la atmósfera como H_2S o precipitado como sales insolubles con calcio (reacción 19) (Davies, Dargue, Dean, & Deary, 2015).



6.4.1 Espectroscopia por Fluorescencia del efluente proveniente del TFQ

Se realizaron los análisis por fluorescencia de los lixiviados antes y después del TFQ. Durante los experimentos con R40 se observó la formación de materia suspendida flotante (Figura 20) que presentó una consistencia espumosa de color oscuro de materia orgánica, esto se debe al poder insualmente elevado de coagulación del CaCl_2 con bases orgánicas débiles (reacción 20) (Stevenson, 1994) la cual fue analizada por esta técnica (Figura 21). En pruebas subsecuentes se agregó el compuesto de calcio R57 en combinación con el R40 hasta un pH entre 9.2 y 9.5, y se pudo observar que se llevan a cabo el proceso de coagulación y de precipitación, favoreciendo la remoción de la materia inorgánica y orgánica (reacciones 16 a la 20).



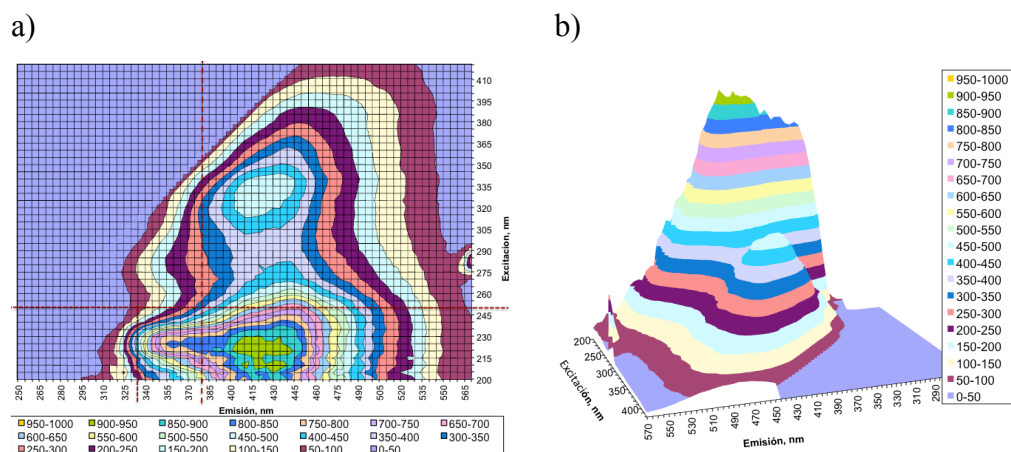


Figura 20. Matriz de Emisión-Excitación de material sobrenadante después de tratamiento fisicoquímico con R40; a) Proyección horizontal de la Matriz Emisión- Excitación a pH 3.0 b) Proyección vertical de la Matriz Emisión- Excitación a pH 3.0

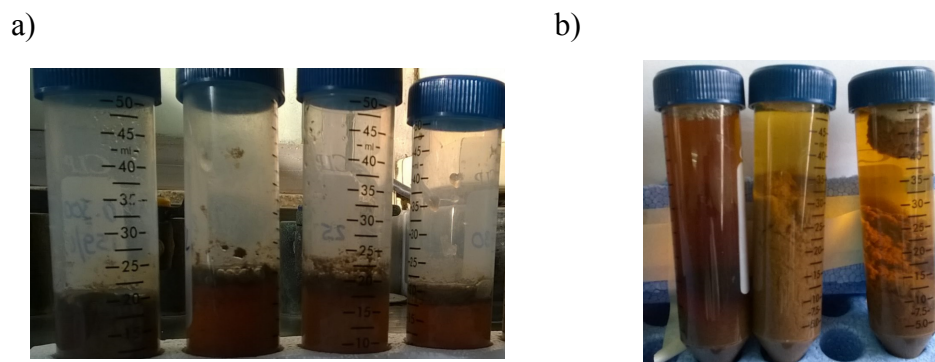


Figura 21. Resultados de las pruebas del tratamiento fisicoquímico: a) tratada con R40, muestra materia suspendida y precipitada; b) con R40 y R57, muestra materia precipitada

6.4.2 Cinética del tratamiento fisicoquímico (TFQ)

Se realizó un experimento para determinar la cinética de DQO y de COT del tratamiento fisicoquímico a la muestra del lixiviado M5 colectada el 11 enero de 2016.

La cinética de DQO muestra que la reacción de precipitación es rápida puesto que dentro de los primeros 5 minutos disminuye el 43% de DQO obteniendo el máximo porcentaje de remoción de DQO a los 30 minutos (45%) de tratamiento. Finalmente, durante el subsecuente proceso de estabilización y compactación del precipitado formado (1 h) se

logró reducir un 42 % de la concentración de DQO presente en la muestra pretratada, obteniendo 160 mL de lodo precipitado (Figura 22).

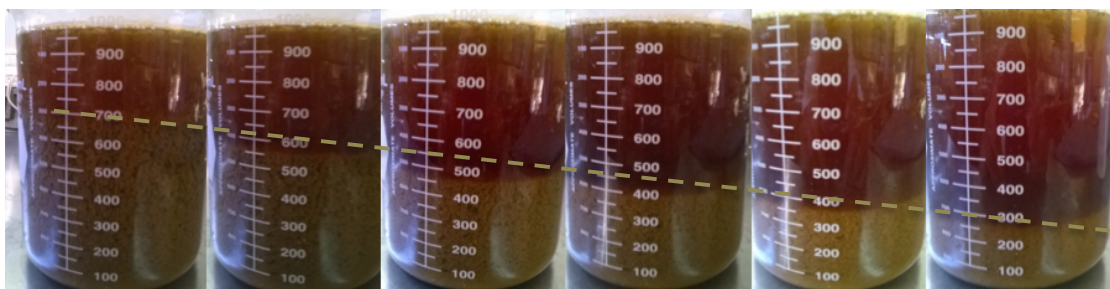


Figura 22. Proceso de precipitación gradual en el tratamiento fisicoquímico de lixiviado

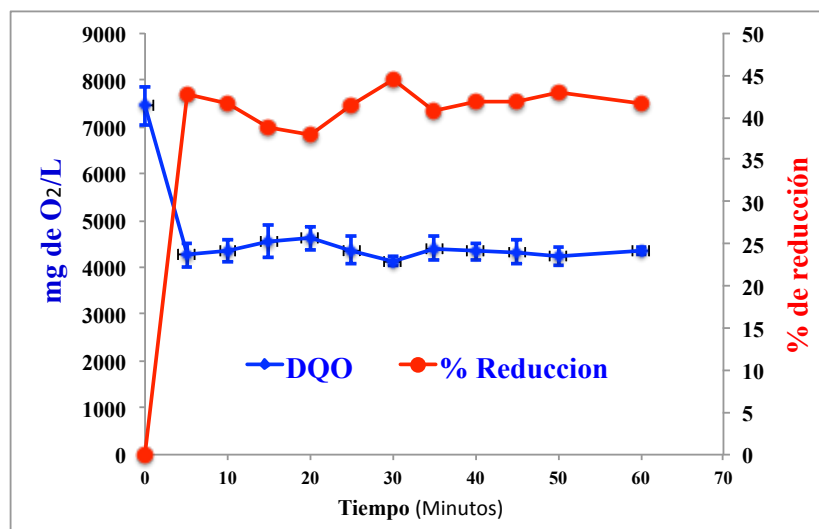


Figura 23. Cinética de DQO del tratamiento fisicoquímico de lixiviado

Los resultados de la cinética de DQO se muestra en la En la Figura 24 se muestra la cinética de COT del proceso de precipitación donde puede observarse que la máxima remoción de COT se alcanza durante los primeros 5 minutos de reacción (68%) con un valor de COT inicial de 4500 mg/L.

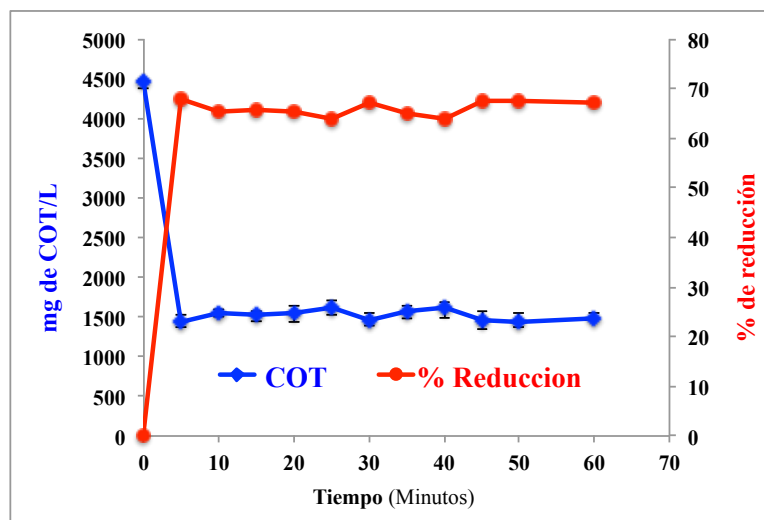


Figura 24. Cinética de COT de tratamiento fisicoquímico de lixiviado

En la Tabla 16 se resume los principales parámetros que fueron disminuidos como resultado del TFQ. Los resultados indican eficiencias promedio del 42% en la DQO y 66% en el COT, así como una disminución del 88% en el contenido de sulfatos, 84% en el de fosfatos, 29% en nitrógeno amoniacal, 74% de alcalinidad y 100% de la acidez.

Tabla 16. Algunos parámetros caracterizados antes y después de la cinética de DQO y COT en muestra de lixiviado del 11 de enero de 2016.

	Antes de tratamiento FQ	Después de tratamiento FQ
mg/L SO_4^{2-}	2,200	258
mg/L PO_4^{3-}	22.6	3.41
mg/L N-NH_4^+	2,150	1,515
Alcalinidad como mg/L CaCO_3	14,374	3675
Acidez como mg/L CaCO_3	1,025	0
mg/L de ST	12,610	43,163

Para fines de comparación, en la Tabla 17 se muestran los resultados obtenidos en diferentes trabajos al aplicar TFQ

Tabla 17. Resumen comparativo de tratamientos fisicoquímicos (TFQ) a lixiviados aplicados de forma individual o combinada con otros procesos de tratamiento

Método(s) de tratamiento	Valores iniciales (DQO y COT en mg/L; Color en Unidades de PtCo)	% de Remoción por TFQ			Referencia
		DQO	COT	Color	
TFQ con CaO (25g/L), FeCl ₃ y Clinoptilolita (CLP)	DQO _i : 617 Color _i : 5600	CaO: 64.6% FeCl ₃ : 36.2% CLP: 15.8%	-	CaO: 94.5% FeCl ₃ : 27.9% CLP: 1.3%	Orescanin et al., (2011)
TFQ con CaO (25g/L) y EQ.	DQO _i : 580 Color _i : 3960 Del vertedero Mraclinska Dubrava	CaO: 66.5%	-	CaO: 95.7%	Orescanin et al., (2012).
TFQ con CaO (2 g/L) seguido de OI.	DQO _i : 1339 COT _i : 480 Del Vertedero denominado MC	CaO: 25.5%	CaO: 3.1%	-	Renou et al., (2008)
TFQ con FeCl ₃ (1-5 g/L) y otros, a efluente de BRM + NN	DQO _i : 4135 ± 140 COT _i : 1440 ± 115	FeCl ₃ : 82%	FeCl ₃ : 81%	-	Long et al., (2017)
TFQ con hidrocálumita (Ca-Al-Cl HDC) (30 g/L) después de tratamiento BQ.		Ca-Al-Cl HDC: 59.41%	Ca-Al-Cl HDC: 62.06% (COD ref)		Chen et al., (2016)
TFQ con FeCl ₃ (1.2 g/L) + Fenton	DQO _i : 2465	FeCl ₃ : 64.1%	-	-	Boumechhour et al., (2012)
“Stripping” + TFQ (con 1.2 g/L de SPF)+ RSB y Filtración.	DQO _i : 2800 COT _i : 780	TFQ-SPF: 61.95%		-	Abood et al., (2014)
TFQ con FeCl ₃ (300 mg/L) + Fotofenton	DQO _i : 14,680 +- 3225	FeCl ₃ : 17.8%	FeCl ₃ : 81.9%	-	Vedrenne et al., (2012)
Tratamiento de “stripping” + Fenton + RSB + TFQ (Fe ₂ (SO ₄) ₃ , 800 mg/L)	DQO _i : 4150	Fe ₂ (SO ₄) ₃ : 36.0%	-	-	Guo et al., (2010)
TFQ (CaO, FeCl ₃ 0.570 mg/L Fe[III]; CLP, 25 g/L). + EQ (electrodos de acero inox. y Al).	DQO _i : 756 COT _i : 312 Color _i : 6430	TFQ: 94.5%	TFQ: 96.0%	TFQ: 97.0%	Brkanac et al., (2014)
CLP: Clinoptilolita TFQ: Tratamiento Fisicoquímico; EQ: Electroquímico; DQO _i : Demanda química de oxígeno inicial; COT _i : Carbono orgánico total inicial; OI: Ósmosis Inversa; HDC: Hidróxido doble capa; COD: Carbono orgánico disuelto; Color _i : color inicial;RSB: Reactores secuenciales en batch; SPF: Sulfato Poliférrico; FF: FotoFenton; CT: Carbono total; BQ: Bioquímico; U PtCo; DDB: Diamante dopado con boro; UCR: Unidad de color real; UV: Ultravioleta; OA: Oxidación anódica; EC: Electrocoagulación; BDM: Bioreactor de membrana; NF: Nanofiltración					

Como puede verse de acuerdo a las referencias indicadas en la Tabla 17, el proceso de precipitación utilizando compuestos de calcio en el tratamiento de lixiviados maduros han

sido reportados con eficiencias de remoción de DQO que van desde 25.5 a 64.6 % para concentraciones de DQO de 580 a 1339 mg/L, mientras con los compuestos de calcio en combinación con los de hierro reportan eficiencias más elevadas (81 a 94.5%).

Los resultados obtenidos en este trabajo se consideran satisfactorios, ya que se utilizó cal comercial con una pureza aproximada del 80%, y los valores iniciales de DQO del lixiviado utilizado en este proyecto son entre 6 y 13 veces superiores a los referidos en la Tabla 17.

6.5 Proceso Galvánico (PG)

El efluente supernatante derivado del tratamiento fisicoquímico fue sometido a un tratamiento galvánico con el objetivo de reducir moléculas orgánicas y compuestos inorgánicos las cuales podrían estar presentes aún después del pretratamiento fisicoquímico. Para asegurar e incrementar la corrosión del hierro, se eligieron valores de pH ácidos (2.8 y 5). Las variables de respuesta y la eficiencia del proceso se evaluaron mediante la determinación de DQO, COT y color.

6.5.1 Cinética de DQO

Los resultados muestran que a un pH ácido de 2.8 se obtuvo una eficiencia de remoción de 38% de DQO mientras que al incrementarse este valor a 5, sólo el 14% de la DQO fue removida (Figura 25). Por otra parte si se considera la eficiencia de remoción de los tratamientos FQ y Galvánico (PG) acoplados, estos presentaron remociones del 65% y 59% a valores de pH de 2.8 y 5 respectivamente (Figura 32).

Los resultados experimentales fueron ajustados a modelos cinéticos de orden cero, primer y segundo orden utilizando el Software OriginPro 8 y empleando regresión no lineal, con el objetivo de obtener las constantes de velocidad y los coeficientes de correlación (Tabla 18). En cuanto a la DQO, para ambos valores de pH, el sistema galvánico mostró una mejor correlación con el modelo cinético de orden cero (r^2 de 0.9612 y 0.7722; pH de 2.8 y 5.0 respectivamente). Las reacciones de orden cero se encuentran más frecuentemente en reacciones heterogéneas. La velocidad de reacción en este caso es independiente de la concentración de la sustancia reactiva. Por otra parte la constante de la velocidad de reacción es considerablemente mayor en el sistema galvánico a pH 2.8 (Tabla 18), lo

anterior podría deberse al incremento en la corrosión de los ánodos de sacrificio a este valor de pH y por lo tanto a la mayor generación de iones de Fe^{2+} .

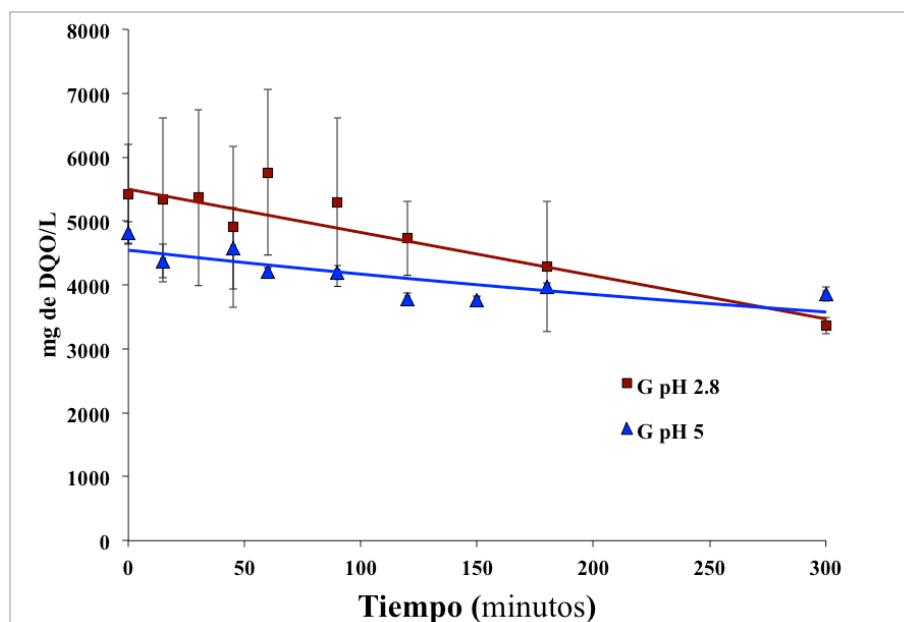


Figura 25. Cinética de la DQO, de orden cero para el tratamiento Galvánico de lixiviado a pH 2.8 y pH 5.0

6.5.2 Cinética de COT

En cuanto a los resultados de Carbono Orgánico Total (COT) se observa un comportamiento particular, principalmente a un valor de pH de 2.8 dónde la eficiencia es negativa en un 16%, mientras que a un valor de pH 5.0 se logró una eficiencia de tan solo el 5% (Figura 26). Lo anterior podría explicarse debido a que el medio ácido generó una mayor concentración de hierro en solución, por lo que se requiere NaOH suficiente para precipitar el hierro y con ello evitar fluctuaciones en la determinación de la materia orgánica del lixiviado, que afecten el resultado de COT. Las determinaciones experimentales de COT se ajustaron de mejor manera al modelo de orden cero, con valores de r^2 de 0.7904 y 0.3560 a pH 2 y 5 respectivamente, debido a la gran desviación estándar de los datos experimentales (Tabla 18); sin embargo, la eficiencia de remoción de COT de los tratamientos acoplados (FQ y PG), fue de 63 y 70% a pH de 2.8 y 5.0 respectivamente (Figura 33).

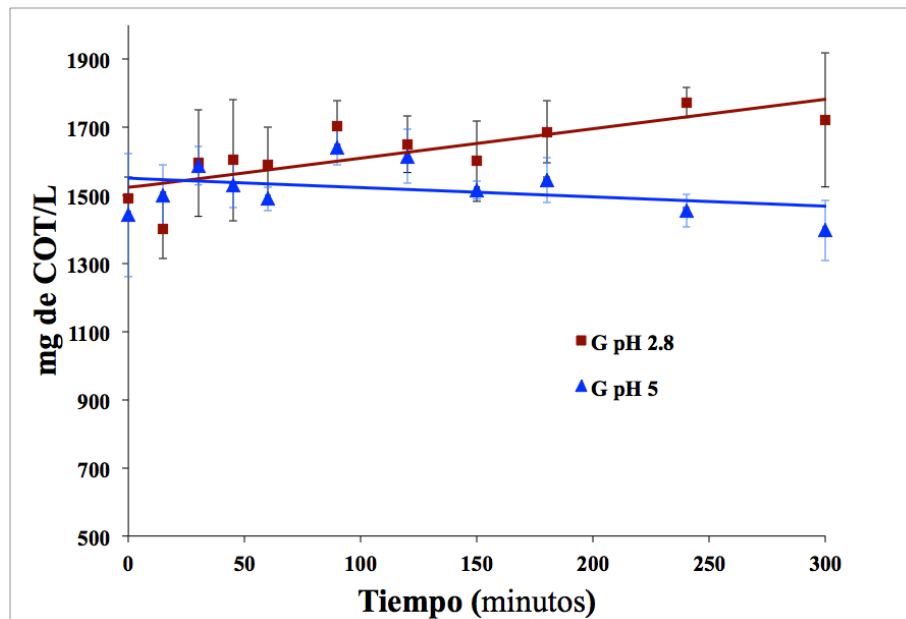


Figura 26. Cinética de COT, de orden cero para el tratamiento Galvánico de lixiviado a pH 2.8 y pH 5.0

6.5.3 Cinética de Color (Unidades PtCo)

En la Figura 27 se muestra la cinética de determinación de color en unidades Platino Cobalto (PtCo), donde puede observarse que empleando el sistema galvánico se logró una eficiencia de reducción de color de 19% para pH 2,8 y 17% cuando el valor de pH se incrementa a 5,0 (Figura 34). Considerando el sistema acoplado (FQ y PG) la eficiencia de reducción se incrementa hasta en un 89 y 90%. La cinética de reacción para Color se ajustó también a un modelo de cero orden con coeficientes de correlación r^2 de 0.9 (Tabla 18) y constantes de velocidad K_0 (U PtCo /L min) similares a ambos valores de pH.

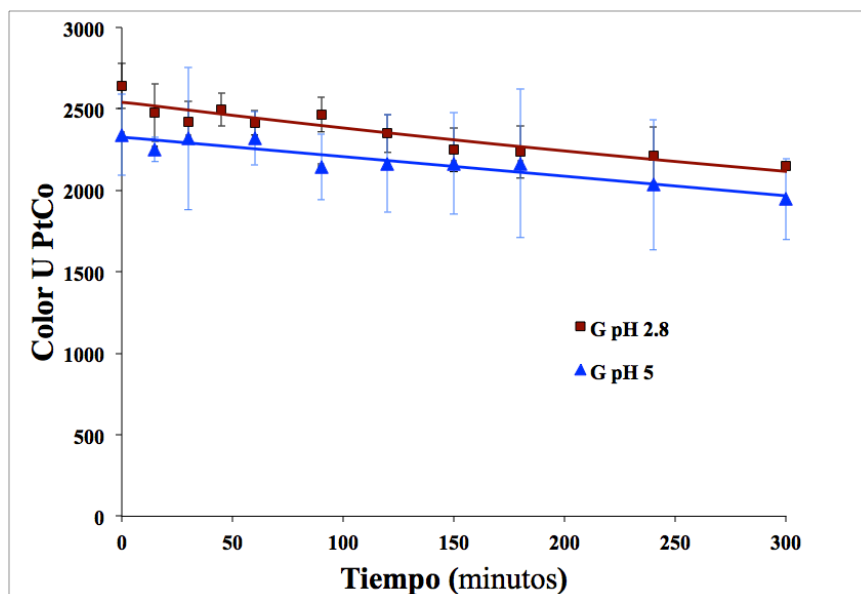


Figura 27. Cinética de Color (unidades PtCo), de orden cero para el lixiviado en el proceso Galvánico a pH 2.8 y pH 5.0

Por otra parte es importante destacar que el valor de pH durante el proceso galvánico (PG) cambió gradualmente en el tiempo (300 minutos). En el PG a pH 2,8 se registró un incremento de 0.5 unidades a través de todo el proceso, mientras que para el mismo sistema a pH 5.0 el aumento fue mayor de 1.2 unidades. (Figura 28)

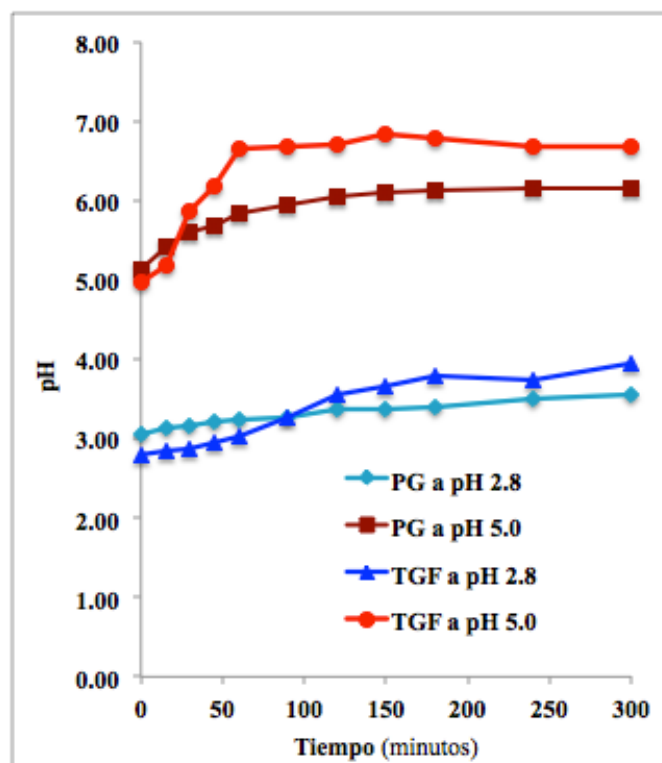


Figura 28. Comportamiento de los valores de pH durante el proceso Galvánico (PG) y Galvano-Fenton (TGF) a pH inicial de 2.8 y 5.0

El mecanismo de reacción que pudo tener lugar en la celda galvánica puede explicarse como a continuación se detalla. En una primera etapa los electrodos de hierro (Fe^0) que actúan como ánodos de sacrificio, se oxidan produciendo iones Fe^{2+} (reacción 21) mientras que en el cátodo la polarización del electrodo involucra las reacciones de evolución de hidrógeno (reacción 22), reducción de agua (reacción 23) y posiblemente reducción de hierro (reacción 24) (Fernandes et al., 2014).

Reacciones anódicas



Reacción catódica





Reacciones en solución



Cabe destacar que el sistema galvánico Fe-Cu se diseñó para incrementar la velocidad de corrosión de los electrodos de hierro, forzando la polarización catódica por la diferencia de áreas de superficie, evitando así su natural pasivación en medio ácido, por lo tanto a medida que la concentración de hierro (reacción 21) y el valor del pH de la solución en el reactor se incrementan (por la generación de H_2 en el cátodo (reacción 22)), es posible que especies de hidróxidos de hierro pueden formarse (reacciones 25-26) desestabilizando la materia orgánica e inorgánica presente en los lixiviados y precipitándola, de esta manera los valores de DQO y color disminuyen mientras que las determinaciones de COT se dificultan. Por lo anterior el principal mecanismo propuesto en el sistema galvánico es la floculación y coagulación galvánica.

Este fenómeno fue observado también por Fan y Ma (2009), quienes utilizaron el mismo par galvánico como pre-tratamiento para un proceso biológico de agua residual municipal e industrial combinados durante una hora, a pH de 7.4 – 8.1, logrando disminuir solo un 20% de DQO a pesar de tener una carga inicial baja de DQO de 545 mg de /L. Ying et al., (2013), quienes utilizaron el par galvánico Fe-C para el tratamiento de lixiviados maduros obteniendo una disminución combinada del 90.9% para DQO inicial de 538 mg/L y 95.3% en color, también mencionan este fenómeno de floculación/coagulación, concluyendo que las reacciones de generación de Fe^{2+} , Fe^{3+} e H_2 (reacciones 21, 22 y 23) son las responsables de la disminución en la DQO y color.

Los bajos porcentajes de remoción de DQO pudieran estar relacionados con la naturaleza de los contaminantes orgánicos contenidos en los lixiviados de RSU, los cuales están compuestos en su mayoría por sustancias húmicas, fúlvicas y proteínas (Kulikowska, 2008; Wang, 2016), expresadas en un bajo índice de biodegradabilidad (DBO_5/DQO), las cuales son capaces de absorber muchos contaminantes orgánicos y acomplejarse con iones

metálicos como Fe^{3+} (reacciones 25 y 26), aumentando la solubilidad de este ion en el agua (Rodríguez, 2009).

Asimismo, Ying et al., (2013), mencionan que otro posible mecanismo que pudiera tener lugar es la electroagregación o electrocoagulación de ácidos húmicos (reacciones 27-30), ya que los agregados de estas sustancias resultan ser más hidrofóbicos debido a que el peso molecular es mayor, sin embargo los autores consideran que la floculación/coagulación debida a los hidróxidos de hierro formados en el sistema es el mecanismo de remoción predominante.



Otro de los mecanismos que pudiera ser responsable de los altos porcentajes de reducción de color es la reducción de los grupos nitro y azo aromáticos presentes en moléculas orgánicas responsables del color, Tang et al. (2012) por ejemplo reportaron la degradación de p-nitrofenol utilizando pares galvánicos Fe-Cu recubiertos de carbono magnético, mientras que Ma et al. (2004) por su parte, reportaron la reducción de los grupos cromóforos del colorante azul de metileno obteniendo un 88 - 94% de reducción de unidades PtCo utilizando el par galvánico (Fe-Cu).

Por otro lado, se evaluó la formación de agentes oxidantes generados en el proceso galvánico por medio del método yodométrico comprobando la ausencia de éstos; por lo que, se demuestra que no existe oxidación de materia orgánica ocasionada por la electrogeneración de un oxidante fuerte sino que la reducción de DQO estuvo principalmente influenciada por complejación del Fe^{2+} y Fe^{3+} con las sustancias húmicas.

6.6 Sistema Galvan - Fenton

El sistema Galvano-Fenton (GF), resulta del acoplamiento de un sistema tipo galvánico - con par Fe-Cu, y la adición de peróxido de hidrógeno para generar la reacción Fenton; lo anterior mediante la generación anódica de iones Fe^{2+} (reacción 24) en medio ácido y la adición de peróxido de hidrógeno, el cual reacciona con el Fe^{2+} , para generar radicales $\bullet\text{OH}$ altamente reactivos (reacción 37, reacción Fenton) los cuales son capaces de oxidar la materia orgánica (MO). Las principales reacciones que tienen lugar son 31 a 41 (Brillas et al., 2009):



La relación $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ utilizada en este sistema fue de 1.19 g/L H_2O_2 / 267.2 mg/L Fe la cual se encuentra dentro del intervalo de una relación molar de 1-12 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$, reportada por Umar et al. (2010). Es importante notar que la cantidad de Fe^{2+} requerida para que la reacción Fenton se lleve a cabo es muy pequeña, comparada con la cantidad de peróxido de

hidrógeno que generalmente se utiliza, ello debido a la capacidad de regeneración del Fe^{3+} a Fe^{2+} , reacción conocida como Fenton-like, y que se puede llevar a cabo en dos etapas (reacciones 31-36) (Brillas et al., 2009).

Inclusive el ión Fe^{3+} tiene capacidad para reaccionar con radicales R^\bullet (reacción 34) y reducirse a Fe^{2+} regenerando este ion e incrementando la posibilidad de generar radicales hiroxilo (Brillas et al., 2009).

6.6.1 Cinética de DQO

Con la generación de radicales hidroxilo, debido a la adición de peróxido de hidrógeno a un sistema galvánico Fe-Cu, la eficiencia del sistema galvano-Fenton se incrementó significativamente, sobre todo a pH ácido (2.8), tal es así que la remoción de DQO, mostrada en la Figura 29, alcanzó un 38% a pH 2.8, mientras que a un valor de pH de 5 la eficiencia solo alcanzó un 28% (Figura 32).

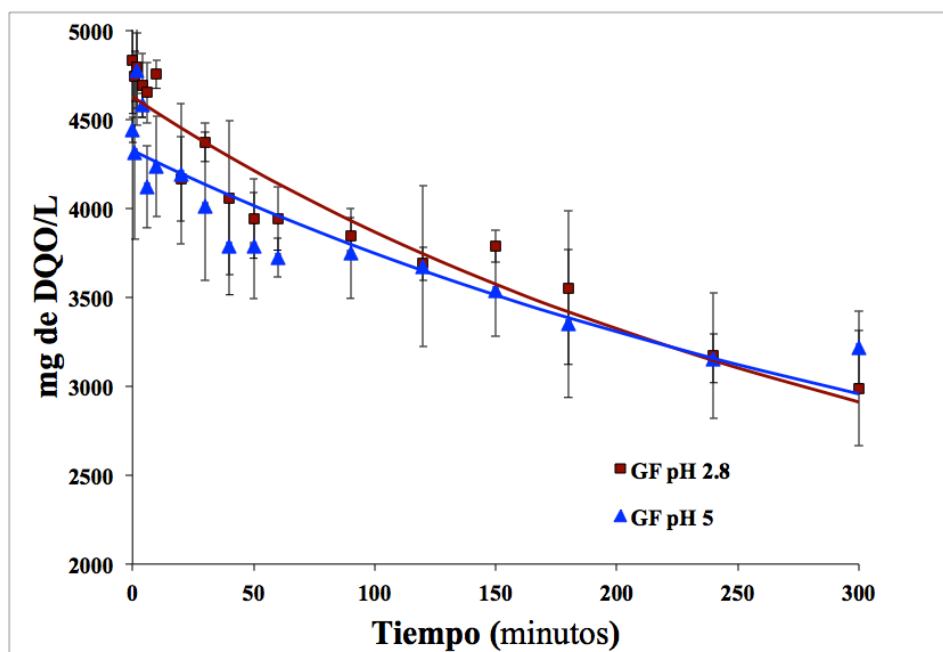


Figura 29. Cinética de DQO, de segundo orden, en el tratamiento de lixiviados mediante el proceso Galvano-Fenton a pH 2.8 y pH 5.0

Al igual que en el sistema galvánico, los resultados experimentales de este sistema se ajustaron a modelos cinéticos de cero, primero y segundo orden, a través del software

OriginPro 8, como resultado, la remoción de DQO utilizando el sistema Galvano-Fenton mostró un mejor ajuste a un modelo de segundo orden, con coeficientes de correlación mayores a 0.9 en ambos valores de pH utilizados (Tabla 18). Estos ajustes proponen que la velocidad de remoción de DQO depende en cierta medida de la generación y concentración de los reactivos Fenton en el sistema, los cuales son capaces de reaccionar con la materia orgánica presente en el lixiviado en estudio. Es así que, -como es de esperarse- la constante de velocidad obtenida para el sistema Galvano-fenton a pH 2.8 es mayor que aquella obtenida para valores de pH más básicos (pH 5) (Tabla 18), lo cual coincide con la mayor capacidad de generación de iones Fe^{2+} a pH ácido.

6.6.2 Cinética del COT

Los resultados experimentales de COT presentan una tendencia similar al parámetro anteriormente descrito (Figura 30), alcanzando una eficiencia de remoción de 42% y 28% a valores de pH 2.8 y 5 respectivamente (Figura 32), sin embargo la remoción de COT se incrementó sustancialmente en comparación con el sistema galvánico, lo anterior debido principalmente a las reacciones de oxidación de materia orgánica soluble presente en el lixiviado. Los ajustes de los datos experimentales a los modelos cinéticos con mejores coeficientes de correlación (>0.9) se presentaron también para modelos de segundo orden para ambos valores de pH (Tabla 18), indicando nuevamente una relación directa entre Fe^{2+} generado, H_2O_2 adicionado y materia orgánica oxidada.

6.6.3 Cinética de color (U PtCo)

La mayor eficiencia de remoción del sistema Galvano-Fenton se presentó para este parámetro (Color en U PtCo), obteniendo hasta un 69% para sistemas con pH 2.8 y un 38% (Figura 31 y Figura 34) cuando la concentración de iones H^+ se reduce a un valor de pH de 5. El incremento de los porcentajes de remoción de color empleando este sistema (GF) son indiscutiblemente mucho mayores a los reportados utilizando el sistema galvánico (PG). Inclusive las constantes cinéticas de velocidad, obtenidas a partir del ajuste de los datos experimentales a modelos de segundo orden ($r^2 > 0.9$), son mucho mayores a valores de pH de 2.8 (Tabla 18).

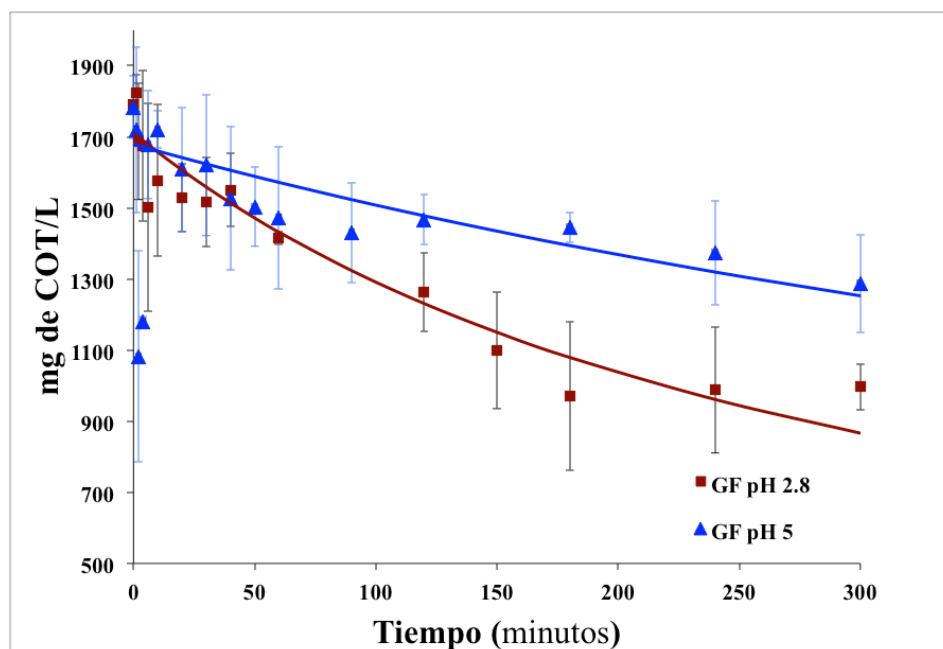


Figura 30. Cinética de COT, de segundo orden en el tratamiento de lixiviado mediante el proceso Galvano-Fenton a pH 2.8 y pH 5.0

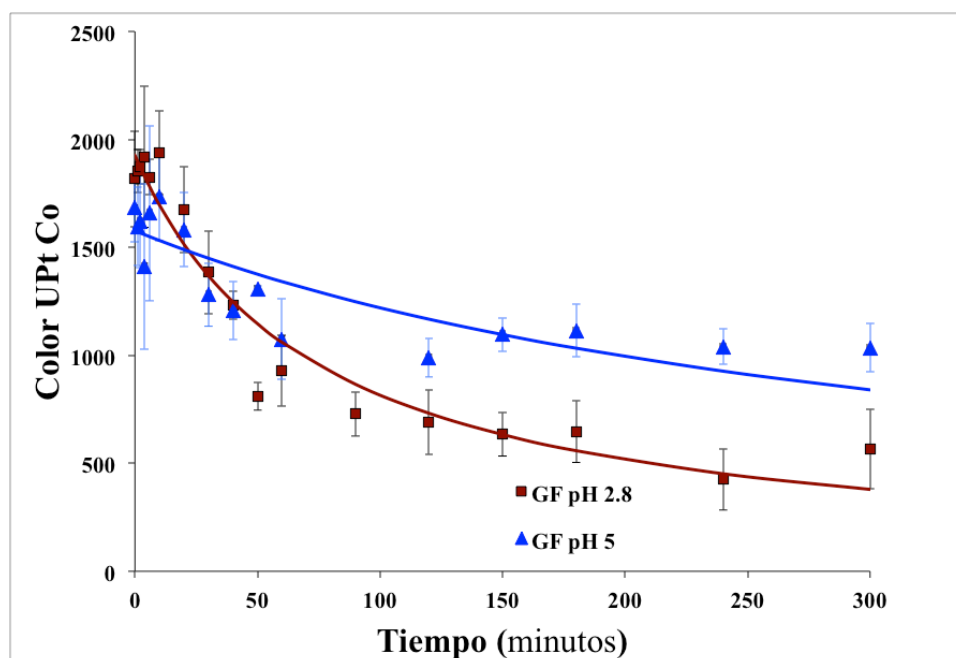


Figura 31. Cinética de Color (unidades PtCo), de segundo orden, en el tratamiento de lixiviado mediante el proceso Galvano-Fenton a pH 2.8 y pH 5.0

6.7 Resumen de las constantes cinéticas y coeficientes de correlación de los procesos galvánico y Galvano-Fenton

En la Tabla 18 se resume las constantes de velocidad y los coeficientes de correlación que mejor se ajustaron a las cinéticas de DQO, COT y Color (PtCo) para los procesos Galvánicos y de Galvano-Fenton.

Tabla 18. Tabla resumen de las constantes cinéticas de DQO, COT y Color (unidades PtCo), de los procesos Galvánico y Galvano-Fenton a pH 2.8 y pH 5.0

	Sistema Galvánico			Sistema Galvano-Fenton		
	Orden Zero $C_t = -K_0t + C_0$			Segundo orden $C_t = C_0 / (C_0K_2t + 1)$		
pH	C_0 (mg/L)	K_0 (mg/L min)	r^2	C_0 (mg/L)	K_2 (L/mg min)	r^2
	DQO					
2.8	5497.64	6.7600	0.9612	4325.28	4.2486E-07	0.9539
5	4489.02	2.9943	0.7722	4627.39	3.5678E-07	0.9091
	Color					
2.8	2531.58	1.4128	0.9223	1926.98	7.0635E-06	0.9855
5	2327.8	1.2023	0.9374	1576.74	1.8534E-06	0.8277
	COT					
2.8	1523.14	-0.8654	0.7904	1710.88	1.8986E-06	0.9703
5	1550.62	0.2730	0.3560	1678.86	6.7526E-07	0.9045

Existen pocos estudios que utilizan sistemas electroquímicos para tratar lixiviados (Tabla 19) y que realizan ajustes de sus datos experimentales a modelos cinéticos, sin embargo la totalidad de estos reportan ajustes a modelos de primer y segundo orden, corroborando lo obtenido en esta investigación, por ejemplo: Zhang et al., (2012) utilizaron E-F; Deng y Englehardt. (2006) y Nagewara-Rao et al, (2013) que probaron con OE y sus resultados se ajustaron a modelos cinéticos de pseudo segundo orden y primer orden respectivamente.

Tabla 19. Constantes de velocidad reportadas en diferentes estudios electroquímicos para la oxidación de contaminantes orgánicos y lixiviados

Método	Modelo de velocidad de reacción	Observaciones	Referencia
MEI de cero valente Fe/CCMC (relación de masa 10:1) pH 4. degradación de <i>paranitrofenol</i> (2 g/L).	$\ln \left[\frac{C_{DQO}^0}{C_{DQO}^t} \right] = K_1 t$ Cinética de pseudo primer orden.	Constante cinética (h^{-1}) 1) K_1 Fe/CCMC = 0.63 CC: 0.9920 2) K_1 Fe/Cu = 0.31 CC: 0.9886 82% (1) y 62% (2) remoción de DQO	Tang et al. (2012).
E-F . Ánodos: mallas de (Ti/RuO ₂ -IrO ₂ -SnO ₂ -TiO ₂); cátodos: 3 mallas de Ti, (10 x 15 cm. c/u) <i>Lixiviado maduro</i>	$DQO_t = (DQO_0 - DQO_\infty) \exp(-kt) + DQO_\infty$ Cinética de pseudo primer orden DQO _∞ = DQO a condición estable	Constante cinética (minutos ⁻¹) $K_1 = 0.112 \pm 0.014$, CC: 0.9974 58% remoción de DQO [H ₂ O ₂]/[Fe ²⁺] = 3:1, pH 3.0, 1 A, 120 minutos	Zhang, Ran y Wo. (2012).
E-F (overview) <i>Agua y agua residual</i>	RH + OH[•] → productos de oxidación $\ln \frac{[RH]_0}{[RH]_t} = K_{app} t$ $\frac{[RH]_t}{[RH]_0} = \frac{1}{1 + K_t [RH]_0}$	Ecuaciones cinéticas de primer y segundo orden. RH: contaminante orgánico	Nidheesh, R. Gandhimathi. (2012).
E-F Remoción de contaminantes orgánicos. Determinación de k_{app} de degradación de aspartame (ASP), ánodo de Pt y DDB, cátodo de carbono	Modelo cinético de pseudo primer orden para la k_{app} de degradación del ASP por E-F Fórmula para determinar la $k_{abs,ASP}$: $\ln \left(\frac{[ASP]_0}{[ASP]_t} \right) = \left(\frac{K_{abs,ASP}}{K_{abs,BA}} \right) \ln \left(\frac{[BA]_0}{[BA]_t} \right)$ $K_{abs,BA} = 4.30 \times 10^9 M^{-1} s^{-1}$	Ánodo de Pt $K_{app} = 0.34 \pm 0.01 \text{ min}^{-1}$ R ² =0.995 Ánodo de DDB $K_{app} = 0.40 \pm 0.01 \text{ min}^{-1}$ R ² =0.998 $K_{abs,ASP} = 5.23 \pm 0.02 \times 10^9 M^{-1} s^{-1}$	Hen Lin. (2016).
OE de lixiviados.	Cita la remoción de DQO en lixiviado sigue una cinética de pseudo primer orden (Chiang et al., 2001) y pseudo segundo orden en remoción de DQO, TOC y color (Moraes y Bertazzoli., 2005)	$K_1 = 0.011 - 0.007 \text{ min}^{-1}$ (Chiang et al., 2001) $K_2 = 7.6 \times 10^{-6} \text{ m}^4 \text{ kg}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Moraes y Bertazzoli, 2005)	Deng y Englehardt. (2006).
E-F (review) Remoción de contaminantes orgánicos: plaguicidas y colorantes	Cinéticas de segundo orden absoluto en tratamiento por E-F de plaguicidas y colorantes. $k_{2,P} = k_{2,S} \frac{k_{1,P}}{k_{1,S}}$	$k_{2,P}$ ($10^{-9}/M^{-1} s^{-1}$) Plaguicidas: 11 de 12 casos: 2.2 – 5.4 01 de 12 casos: 35 Colorantes: 6 de 8 casos: 1.3 – 5.5 2 de 8 casos: 14 – 21	Brillas, Sirés y Oturan. (2009).
OE Ánodo: carbón; cátodo: acero inoxidable <i>Lixiviado maduro</i>	Cinética de pseudo primer orden en remoción de DQO y COT (R ² > 0.92) Fase I: 1h Fase II: 5 h	$K_{1,DQO} = 5.83 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ fase I $K_{1,DQO} = 0.81 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ fase II $K_{1,COT} = 7.0 - 8.1 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ fase I $K_{1,COT} = 0.7 - 0.9 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ fase II Remoción de DQO: 76% – 80%	Nageswara-Rao et al. (2009)
E-F: Electro Fenton; CC: Coeficiente de correlación; t: tiempo (h); CCMC: Cobre recubierto de carbón magnético; MEI: microelectrólisis interno; OE: Oxidación electroquímica; $K_{2,P}$: Constante cinética absoluta de segundo orden; BA: ácido benzoico; BP: Benzofenona; HBA: Ácido 4 hidroxibenzoico; SA: Ácido salicílico; $k_{2,S}$ = constante de velocidad absoluta conocido (BA, BP, SA); $k_{1,P}$ = constante de pseudo primer orden del contaminante; $k_{1,S}$ = constante de pseudo primer orden del sustrato de competencia; k_{app}: constante aparente			

Es así que en el sistema GF se contemplan dos mecanismos principales para la remoción de los parámetros reportados anteriormente.

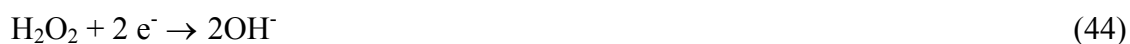
El primero involucra la oxidación de los contaminantes orgánicos (RH) por los radicales $\bullet\text{OH}$ generados por la reacción de Fenton (42), la cual se lleva a cabo a través de las reacciones 21, 34, 37, 40 y 42 (Brillas et al., 2009).



El segundo mecanismo propuesto es la coagulación- floculación de la MO con Fe^{2+} y Fe^{3+} producidos galvánicamente, tal y como lo muestran las reacciones propuestas anteriormente.

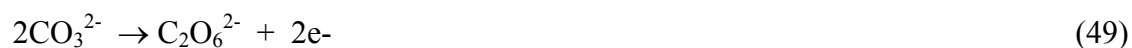
La reacción Fenton también da lugar a la producción de radicales $\text{HO}_2\bullet$ y de $\text{O}_2^{\bullet-}$ que contribuyen a la oxidación de los compuestos orgánicos saturados y aromáticos mediante las siguientes reacciones (reacciones 38 y 39), propiciando así la remoción de color debido a moléculas con grupos azo (Ma et al., 2004; Fan y Ma, 2009).

Se hacen presentes también diversas reacciones parasíticas (reacciones 35, 42, y 43 a 48) que compiten en alguna medida por el consumo de $\text{OH}\bullet$, H_2O_2 y Fe^{2+} de la reacción Fenton (Brillas, 2009; Comninellis y Chen, 2010), que hace que se formen lodos consumiendo el contenido de Fe^{2+} .



Otras posibles reacciones de formación de agentes oxidantes débiles planteadas por

Comninellis y Chen (2010)(reacciones 49 a 52); Moreira et al. (2015)(reacción 53) y Sirés y Brillas (2012) (reacción 54).



6.8 Eficiencias de remoción de los parámetros de monitoreo del tratamiento acoplado

De acuerdo a los resultados obtenidos el acoplamiento del pretratamiento fisicoquímico (TFQ) con el sistema galvanofenton (GF) a pH 2.8 es el tren de tratamiento que proporciona un mayor porcentaje de remoción de DQO, COT y Color, con eficiencias globales de 69, 78 y 97% respectivamente. Las eficiencias reportadas para el proceso acoplado FQ y GF a pH 2.8 son seguidas de cerca por la condición a pH 5.0 que por razones de sustentabilidad puede ser opción alterna; esto puede ser apreciado también en la Figura 35. La condición para lograr este mejor resultado obedece a la combinación de mecanismos tanto de oxidación de la materia orgánica por los radicales $\bullet\text{OH}$ generados por la reacción de Fenton como los de complejación de la materia orgánica con los elementos Fe^{3+} , Ca^{2+} y Cu^{2+} que se generan o son adicionados durante los tratamientos.

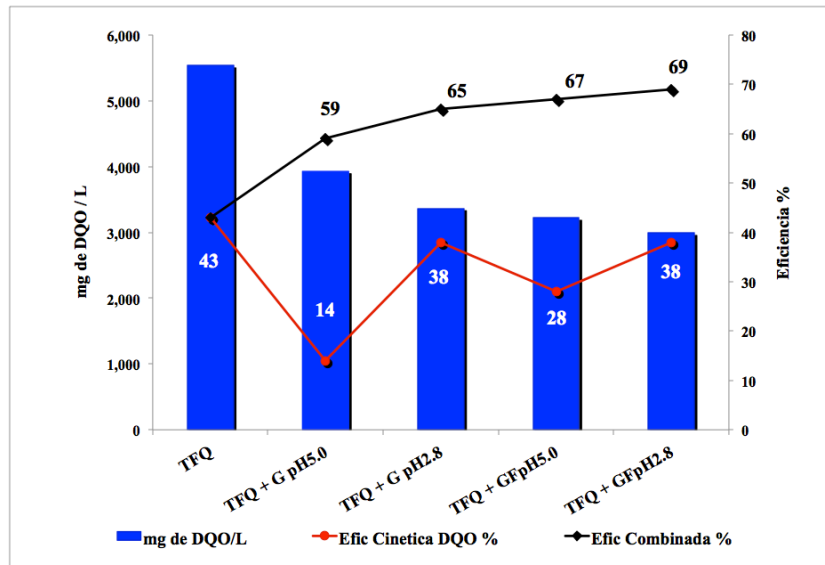


Figura 32. Eficiencias de remoción de DQO por los proceso Galvánico y Galvano-Fenton a pH 2.8 y pH 5.0 así como de los procesos acoplados

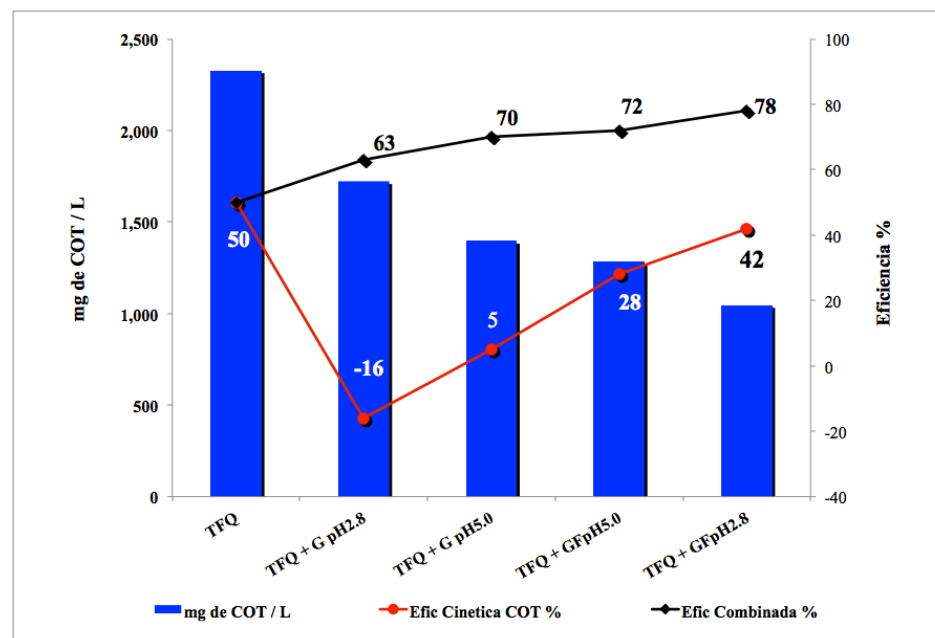


Figura 33. Eficiencias de remoción de COT por proceso Galvánico y Galvano-Fenton a pH 2.8 y pH 5.0 así como de los procesos acoplados

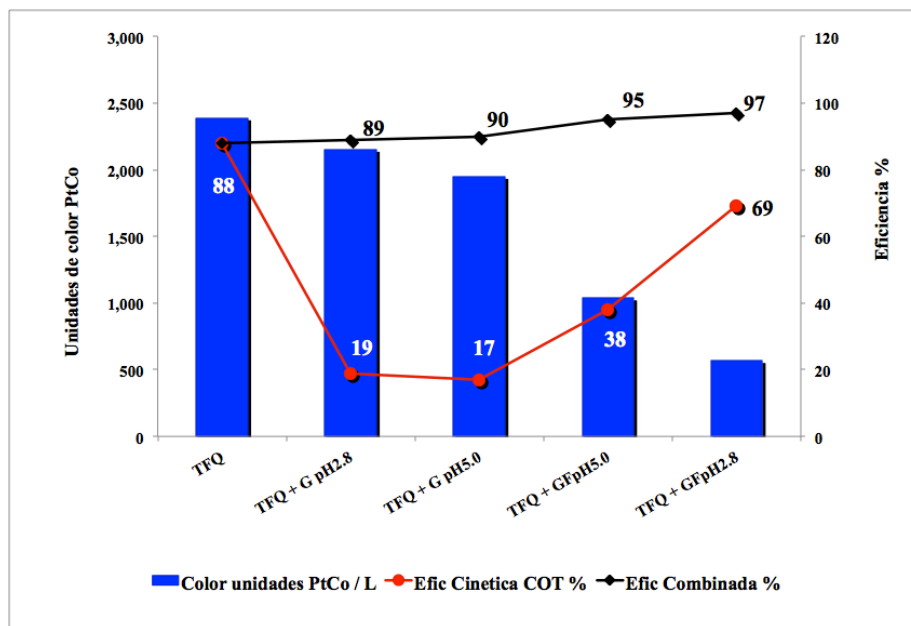


Figura 34. Eficiencias de remoción de color por los proceso, Galvánico y Galvano-Fenton a pH 2.8 y pH 5.0 así como de los procesos acoplados

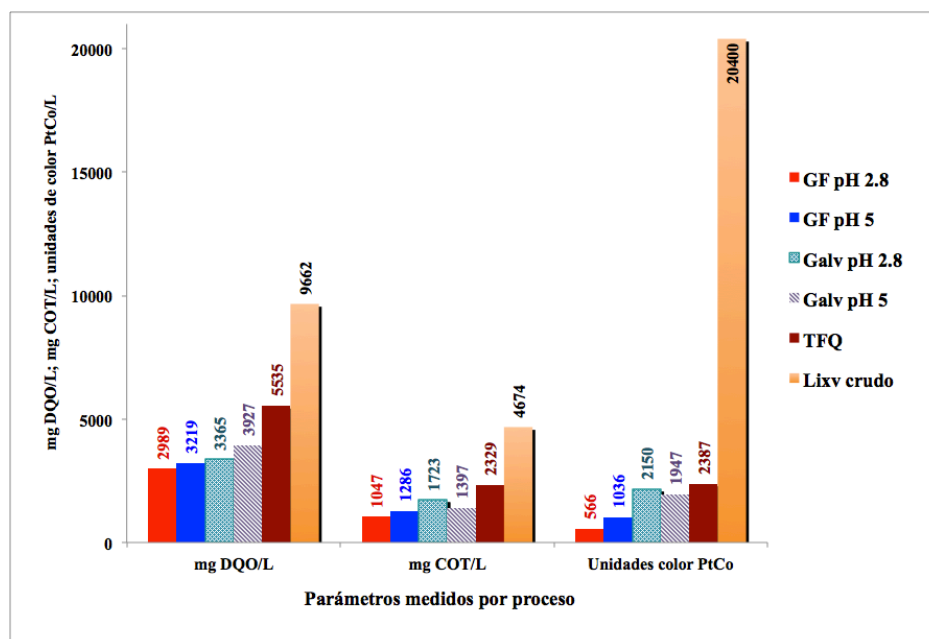


Figura 35. Comparativo de valores finales de parámetros de DQO, COT y Color en cada proceso a partir del lixiviado crudo

6.9 UV-Vis

Para realizar la interpretación por UV-Vis, se tomó como base las investigaciones realizadas por Jung et al. (2017), Kang et al. (2002), Qi, Yue y Nie (2012) y de Hernández et al. (2012), sobre la caracterización y tratamiento de lixiviados, en estos trabajos se reportan los espectros de absorción por UV-VIS de las SH's. La presencia de sustancias húmicas fueron identificadas en el rango de longitud de onda entre 200 nm y 300 nm, dependiendo de las condiciones de cada análisis, del tratamiento y de la edad del lixiviado. En el rango citado se ubica la presencia de cromóforos, caracterizados por dobles enlaces C=C y C=O (Qi et al., 2012) presentes en los grupos hidroxilos, carbonilos, carboxilos y éster (Jung et al., 2017) de los AH y AF.

Los espectros de absorción por UV-VIS de esta investigación (Figura 36), muestran en el rango de las SH's una banda intensa (200 a 300nm) para el lixiviado sin tratar, la cual disminuye importantemente en las subsecuentes etapas de tratamiento: TFQ, tratamiento combinado (TFQ+TGF a pH 2.8) y para el TFQ+TGF pH 2.8 después de precipitación con NaOH (D/P). Se aprecia un incremento de la intensidad de absorción a 205 nm en el último proceso, indicando que se llevó a cabo la degradación parcial de las macromoléculas, dicho incremento es posible asociarlo a la presencia de acetamidas.

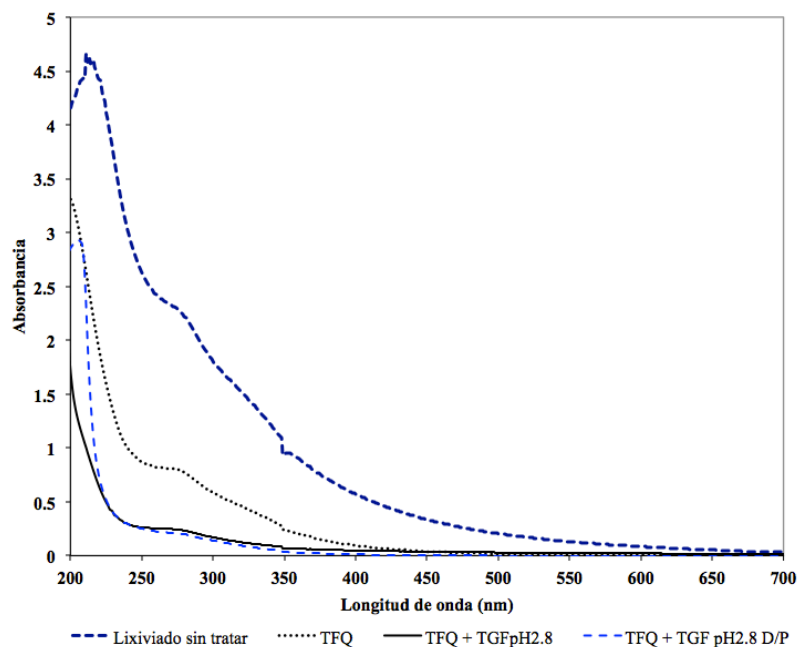


Figura 36. Espectros UV-Vis de lixiviado crudo, muestra después del TFQ, muestra del tratamiento combinado TFQ+TGF pH2.8 S-P y muestra TFQ+TGF pH2.8 D/P

6.10 *Análisis de Fluorescencia 3D*

Los resultados del análisis de fluorescencia de las muestras de lixiviado antes y después de cada tratamiento se muestran en la Tabla 20.

Tabla 20. Análisis comparativo de Fluorescencias en el análisis de lixiviado crudo de RSU, después del TFQ y TGF

		Sin Acidificar			Acidificada		
		Excitación	Emisión	Intensidad	Excitación	Emisión	Intensidad
M1 S/T	Región I, II (proteínas aromáticas)	220	311	138			
	Región III (ácidos Fúlvicos)	230	419	262	220	418	805
	Región IV (subproducto soluble microbiano)						
	Región V (ácidos húmicos)	325	414	136	330	418	423
	Dilución	1:6250			1:1851		
M2 TFQ	Región I, II (proteínas aromáticas)	220	309	247			
	Región III (ácidos Fúlvicos)	220	414	305	210	419	978
	Región IV (subproducto soluble microbiano)						
	Región V (ácidos húmicos)	320	414	145	330	414	460
	Dilución	1:6250			1:1851		
		Sin Acidificar			Acidificada		
		Excitación	Emisión	Intensidad	Excitación	Emisión	Intensidad
M3 TGF	Región I, II (proteínas aromáticas)	220	310	182			
	Región III (ácidos Fúlvicos)	220	413	494	220	417	907
	Región IV (subproducto soluble microbiano)						
	Región V (ácidos húmicos)	330	413	263	330	413	459
	Dilución	1:2500			1:925		
M4 TGF D/P	Región I, II (proteínas aromáticas)	220	306	181			
	Región III (ácidos Fúlvicos)	220	400	196	210	405	351
	Región IV (subproducto soluble microbiano)						
	Región V (ácidos húmicos)	315	401	72	320	410	123
	Dilución	1:2380			1:925		

M1 S/T: muestra sin tratamiento (lixiviado crudo), M2 TFQ: muestra con tratamiento fisicoquímico, M3 TGF: muestra 3 con tratamiento de Galvano-Fenton, M4 TGF D/P muestra con tratamiento por Galvano-Fenton después de precipitar con NaOH.

6.10.1 Fluorescencia de la Muestra de lixiviado crudo

Los espectros de fluorescencia generados para la muestra de lixiviado antes del tratamiento se muestran en la Figura 37. De acuerdo con la longitud de onda de excitación-emisión, en el espectro de fluorescencia de la muestra a pH 3 se observan dos principales picos, el primero ubicado en la región V (Tabla 20), a una longitud de onda de excitación/emisión de $330 \lambda_{Exc}/418 \lambda_{Em}$, con una intensidad de fluorescencia de 423 unidades y el segundo en la región III del espectro, a una longitud de onda de excitación/emisión de $220 \lambda_{Exc}/418 \lambda_{Em}$, e intensidad de fluorescencia de 805, estos picos corresponden a la presencia de materia orgánica de origen natural: ácidos húmicos (AH) y ácidos fúlvicos (AF) respectivamente; mientras que, para la muestra a pH 8.7, sin modificar, además de la presencia de ácidos húmicos ($325 \lambda_{Exc}/414 \lambda_{Em}$) con 136 unidades de intensidad de fluorescencia (IF) y AF ($230 \lambda_{Exc}/419 \lambda_{Em}$, con 262 unidades de intensidad de fluorescencia (IF), se observa un pico de menor intensidad ubicado en región I del espectro ($220 \lambda_{Exc}, 311 \lambda_{Em}$, 138 de IF), el cual según su ubicación podría asociarse a la presencia de materia tipo proteínas aromáticas; sin embargo, en el espectro de la muestra acidificada este pico no se observa, por lo que dicho pico podría ser un complejo metálico con los ácidos fúlvicos.

De acuerdo con Chen et al. (2003), la acidificación de una muestra se realiza para eliminar los complejos orgánicos con los metales complejantes (17.02 mg/L de Fe). Así mismo, Engebretson y Wandruszka (1996) establecen que, en condiciones alcalinas, los grupos funcionales principales de las sustancias húmicas (SH) se encuentran disociadas; lo anterior lleva a considerar la formación de un complejo, por la posible unión con el Fe(III) o Ca^{2+} presente en la muestra y que se identifican en la matriz excitación-emisión (MEE).

La Tabla 20 muestra un resumen de las intensidades de fluorescencia y longitudes de onda de emisión y excitación de las muestras analizadas y referidas en este apartado.

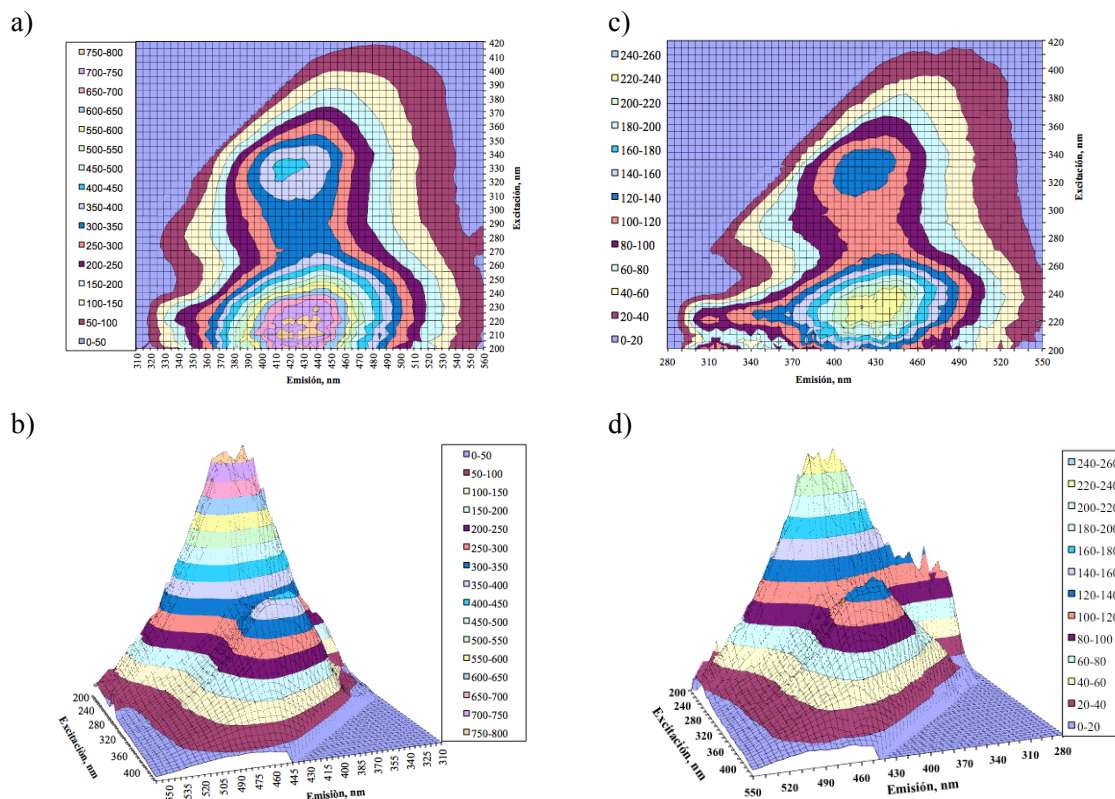


Figura 37. Matriz Emisión-Excitación, muestra de lixiviado sin tratamiento, a) proyección horizontal MEE, muestra a pH 3, b) proyección vertical de la MEE de la muestra a pH 3, c) Proyección horizontal de la MEE, muestra sin acidificar, d) proyección vertical de muestra sin acidificar

6.10.2 Fluorescencia de la muestra de lixiviado después del tratamiento fisicoquímico (TFQ)

En el espectro de fluorescencia de la muestra después del tratamiento fisicoquímico (Figura 38), se observa la presencia de materia orgánica de origen natural en ambas condiciones, pH 3 y pH 9.5 (sin alterar). A pH 3, un pico (AH) en la región V, a una longitud de onda de excitación/emisión de $330 \lambda_{Exc}/414 \lambda_{Em}$, con 460 de IF y el pico (AF) en la región III, a $210 \lambda_{Exc}/419 \lambda_{Em}$, con 878 de IF. Las longitudes de onda de excitación/emisión de ácidos húmicos y fúlvicos en condiciones ácidas difieren en 10 nm respecto a las muestras sin acidificar después del TFQ, donde los AH se encuentran a $320 \lambda_{Exc}/414 \lambda_{Em}$, con 145 de IF y los AF a $220 \lambda_{Exc}/414 \lambda_{Em}$, con 305 de IF; además, se mantiene la presencia de un pico

en la región I a la misma longitud de onda de excitación/emisión del observado en la muestra de lixiviado crudo.

El TFQ aplicado al lixiviado se realizó a partir de un exceso de calcio que permitió la precipitación de carga inorgánica y orgánica, y en el efluente resultante a pH básico se aprecia una cantidad importante de Ca (6,070 mg/L), que de acuerdo con Schlautman y Morgan, (1993), Engebretson y Wandruszka (1996), la adición de iones metálicos como Ca^{2+} o Mg^{2+} , disminuye las fuerzas repulsivas entre grupos funcionales disociados, lo que pudo haber permitido la separación de estas sustancias proteicas de sus complejos.

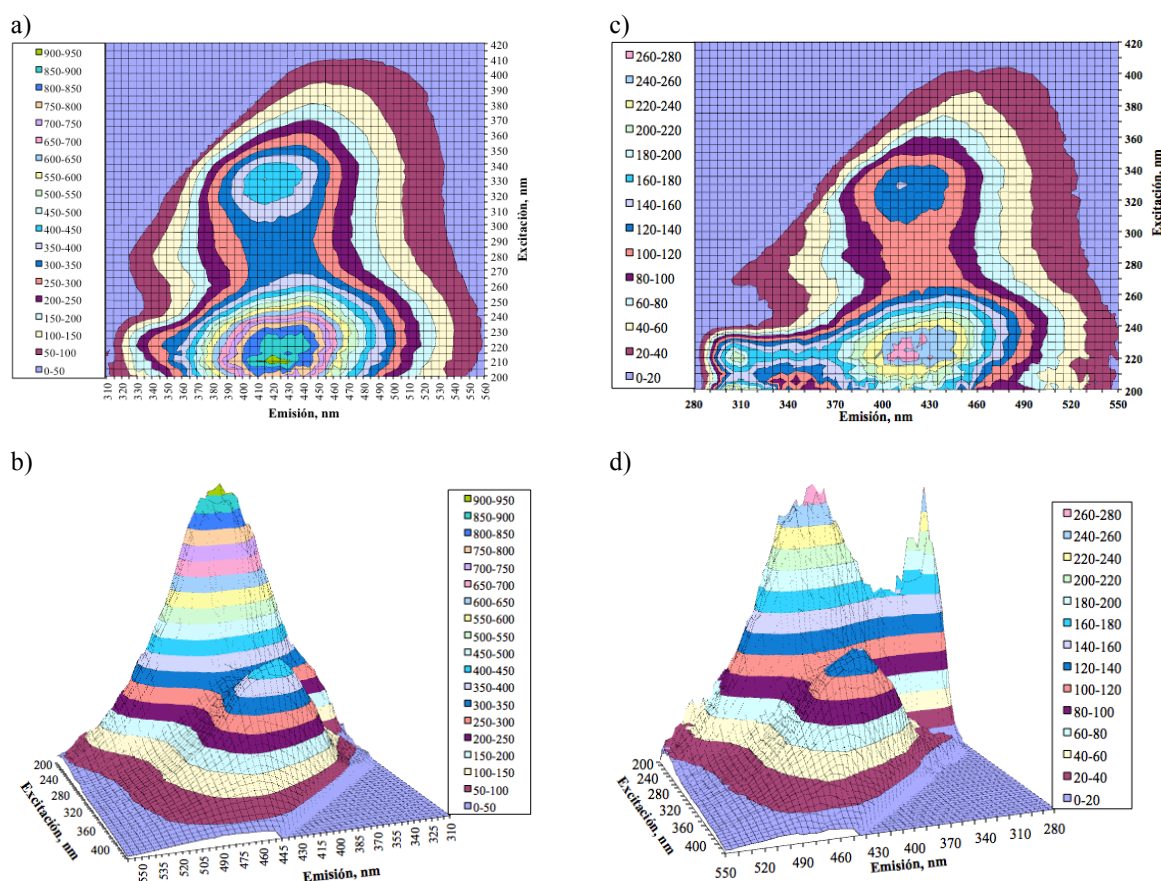


Figura 38. Imágenes fluorescencia en matriz Emisión-Excitación de muestra con tratamiento Fisicoquímico. a) Proyección horizontal MEE, muestra a pH 3, b) Proyección vertical de la MEE de la muestra a pH 3, c) Proyección horizontal de la MEE, muestra sin acidificar, d) Proyección vertical de muestra sin acidificar

6.10.3 Fluorescencia de la muestra de lixiviado después del tratamiento por Galvano Fenton (TGF)

Los espectros de fluorescencia del efluente resultante del TGF para las muestras acidificada y sin acidificar reportan la presencia de AH y AF (Figura 39). Los AH (330 λ Exc, 413 λ Em, 459 de IF) y AF (220 λ Exc, 417 λ Em, 907 de IF) y, para las muestras sin acidificar (pH 3.9): AH (330 λ Exc, 413 λ Em, 263 de IF) y AF (220 λ Exc, 413 λ Em, 494 de IF). Bajo estas condiciones de pH se observa la presencia de un pequeño hombro que se extiende de la región I hasta la región II del espectro de fluorescencia y que se podría deber al remanente de materia del tipo proteico resultante de una parcial destrucción de las sustancias húmicas (SH) con el TGF, en estado desacomplejado al pH ácido del efluente.

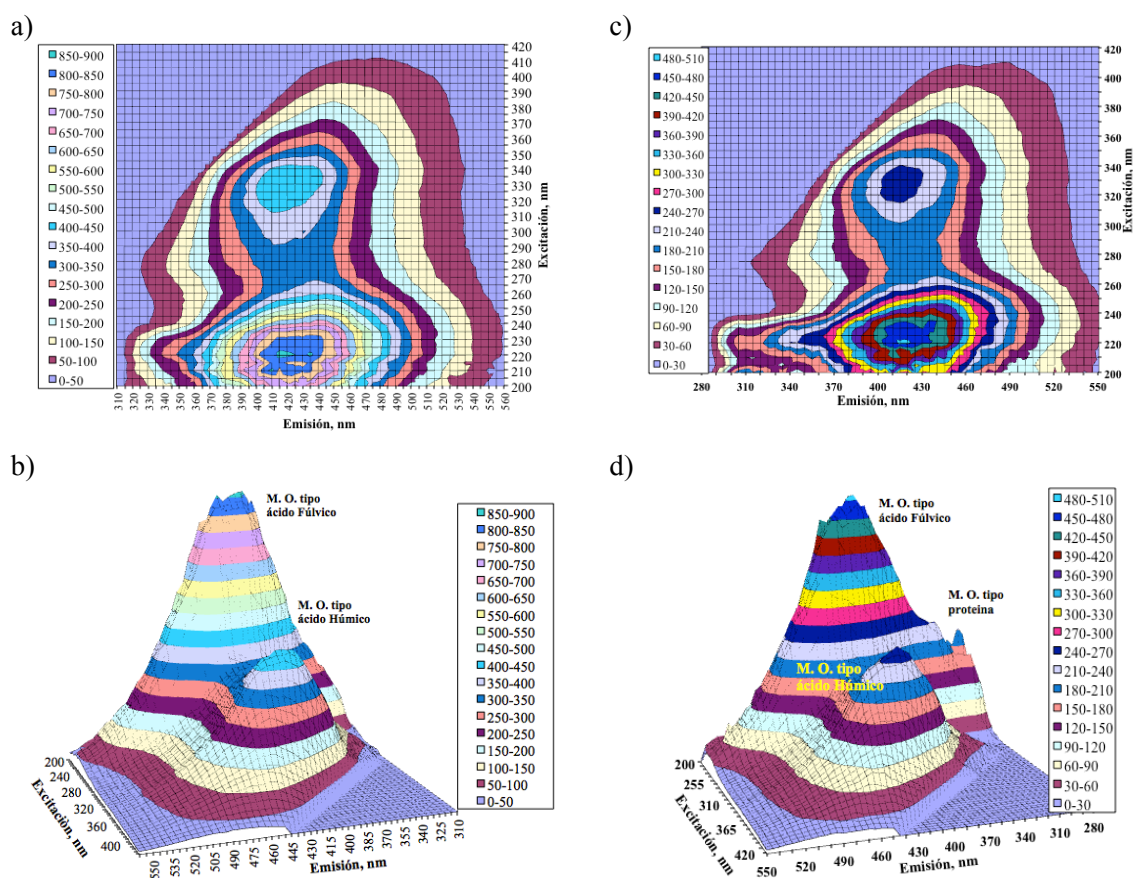


Figura 39. Matriz Emisión-Excitación de muestra de lixiviado con tratamiento Galvano-Fenton, a) proyección horizontal MEE, muestra a pH 3, b) proyección vertical de la MEE de la muestra a pH 3, c) Proyección horizontal de la MEE, muestra sin acidificar, d) proyección vertical de muestra sin acidificar

6.10.4 Fluorescencia de la muestra de lixiviado después del tratamiento por Galvano Fenton (TGF) después de la precipitación en medio alcalino

En los espectros de fluorescencia de la muestra (Figura 40), al igual que en los tratamientos previos, se observa la presencia de materia orgánica de origen natural. A pH 3, en la región V se aprecia el pico correspondiente a AH (320 λ_{Exc} , 410 λ_{Em} , 123 IF) y en la región III, el pico característico de los AF (210 λ_{Exc} , 405 λ_{Em} , 35 1IF). Así mismo, en la muestra en condición alcalinas (pH 12.5), los AH se ubican a una longitud de onda de excitación/emisión de 315 λ_{Exc} /401 λ_{Em} , 123 IF) y los AF a 220 λ_{Exc} / 400 λ_{Em} , con intensidad de fluorescencia de 196.

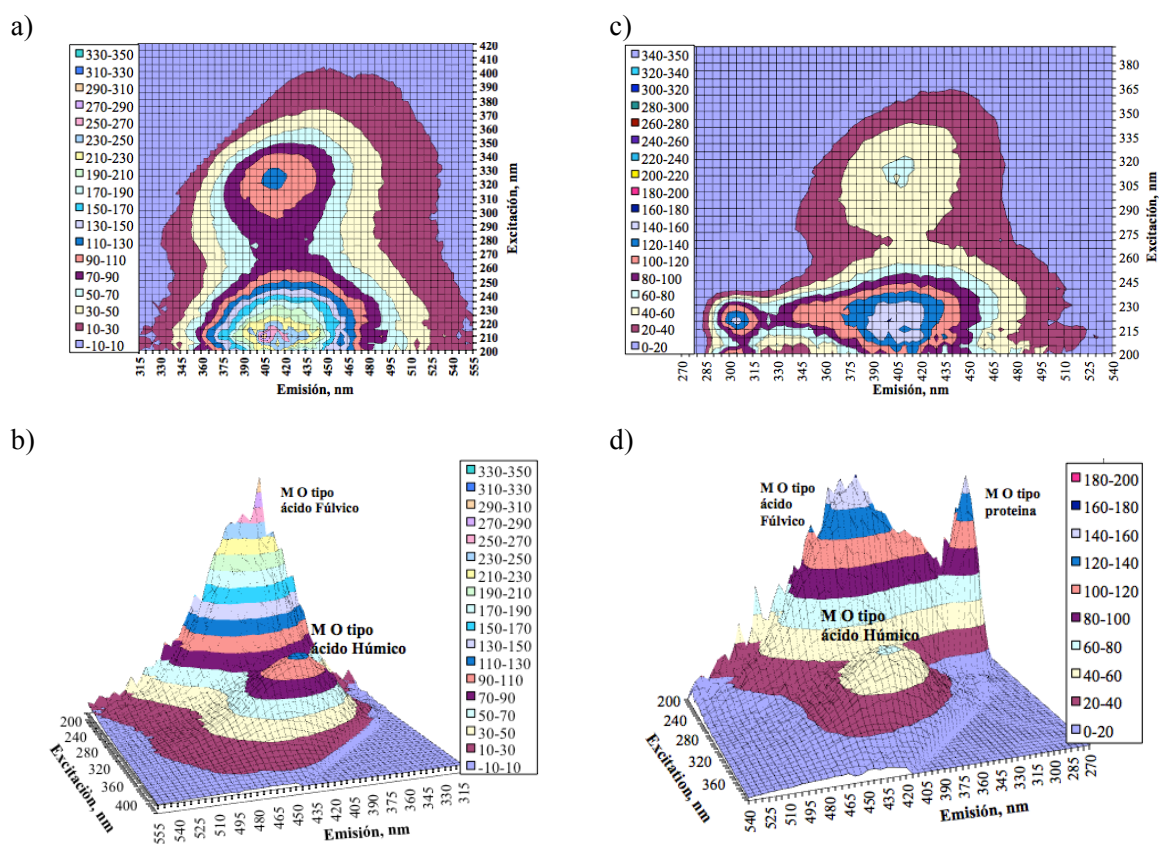


Figura 40. Matriz Emisión-Excitación de muestra lixiviado con tratamiento Galvano Fenton después de precipitación con NaOH, a) proyección horizontal MEE, muestra a pH 3, b) proyección vertical de la MEE de la muestra a pH 3, c) Proyección horizontal de la MEE, muestra sin acidificar, d) proyección vertical de muestra sin acidificar

En el espectro de fluorescencia de la muestra permanece la presencia de un pico en la región I, a longitudes de onda de $(220 \lambda_{Exc}/ 306 \lambda_{Em})$ y con un incremento del 31% en la intensidad de fluorescencia, alcanzando un valor de 181 unidades, la presencia de este pico en las muestras a pH alcalino, evidencia la formación de complejos metálicos (Ca^{2+}) con los ácidos fúlvicos principalmente.

De los estudios de fluorescencia en cada una de las muestras de lixiviado, se aprecia la presencia de sustancias tipo AH y de tipo AF que corresponden a las regiones III y V de la MEE. En las imágenes de las muestras sin acidificación se observa un pico en las regiones I y II, asociado a materia del tipo proteínico, resaltando por su intensidad de fluorescencia en las muestras después del TFQ y GF D/P, a un pH alcalino de 9.5 y 12.7, respectivamente.

Así mismo, en la MEE de la muestra cruda, a pH de 8.5, se observa un ligero abultamiento en la misma región (I y II), estos picos de intensidad de fluorescencia, no se observan en las muestras acidificadas. Después del tratamiento TFQ, en las muestras existe la presencia de Ca^{2+} remanente (6079 mg/L) (Ouatame, 1999), así como Fe^{3+} (248 mg/L) (Long, 2017), y después del tratamiento GF D/P, se observa la presencia de Cu^{2+} (3mg/L); los cuales forman complejos con las sustancias húmicas (SH) y materia proteínica.

De acuerdo con Ouatame 1999, es posible la formación de complejos de Ca-AH y Ca-AF en un rango de pH DE 4.4-9.5; mientras que, Long (2017), reporta que a pH ácidos se favorece la formación de complejos Fe-AH. A pH alcalino se presenta una mayor densidad del líquido por efecto del acomplejamiento de las SH con los cationes presentes, que provoca el estiramiento de los macroiones y el incremento de la microviscosidad de los interiores hidrofóbicos de las pseudomiscelas húmicas como consecuencia de las fuerzas de repulsión entre sus sitios de carga negativa (Engrebetson, Amos y Wandruszka (1996), lo que favorece que en el tratamiento GF disminuyan un 77% de la intensidad de fluorescencia de los AF y un 70% en AH.

6.11 Análisis por Infrarrojo de lixiviado en sus etapas de tratamiento y sedimentos generados

Las muestras de lixiviado fueron analizadas por espectroscopia de infrarrojo antes y después de las etapas de cada tratamiento realizado; así como de los sedimentos o lodos generados en los tratamientos fisicoquímico (TFQ), Galvánico (TG) y Galvano-Fenton (TGF).

6.11.1 Análisis por Infrarrojo de Sedimentos resultantes de los tratamientos de lixiviados

Se puede observar en la Tabla 21 y en la Figura 41, en los tres tipos de lodos resultantes de los procesos de tratamiento; AH's, AF's y materia tipo proteína (MTP), mismos que presentan grupos funcionales característicos: grupos nitrogenados como aminas primarias alifáticas, aromáticos, e isocianatos presentes en los AH's, mientras en los AF's hay grupos carboxílicos aromáticos, tipo dímeros, grupos fenólicos, bencenos polisustituidos, etc.; así como materia tipo proteínica con la presencia de amidas y de misceláneos entre los que destacan para este último, grupos alifáticos de doble y triple ligadura, además de compuestos orgánicos fosforados.

En el tratamiento fisicoquímico se diferencia del PG y TGF por las bandas que identifican a compuestos fenólicos, bencenos polisustituidos, organofosforados, carbonato de calcio, así como fosfatos y aluminato; teniéndose una mezcla de materia inorgánica precipitada con materia orgánica.

En los lodos de PG y de TGF se aprecia una mayor variedad de grupos funcionales producto de complejación con el hierro, cobre y calcio formando humín y fulvín (término propuesto para la interacción de AF con metales complejantes). Además de la presencia del calcio disuelto remanente después del proceso fisicoquímico.

Tabla 21. Resumen de análisis de IR de sedimentos del tratamiento de lixiviados (números de onda cm^{-1})

Rangos de numeros de onda (cm^{-1})	TFQ	G	G-F	Designación de grupos funcionales
Números de onda correspondientes a sustancias tipo ácido húmico				
3460 - 3280	3417.0	3396.6	3396.6	-NH ₂ , aminas primarias; N-H banda con estiramiento ancho.
3100 - 3000		3057.1	3057.1	=CH en aromáticos e hidrocarburos insaturados; =C-H estiramiento
2140 - 2040		2050.3	2050.3	Isotiocianatos, -N=C=S estiramiento asimétrico
2080 - 1670	2034.9	2013.6	2011.7	Piridines (azabenceno C ₅ H ₅ N); combination bands
1650 - 1580		1633.7	1633.7	NH ₂ aminas primarias; NH ₂ deformación
1120 - 1030	1093.6	1074.3	1072.4	C-NH ₂ , aminas alifáticas primarias; C-N estiramiento
970 - 950		960.5	959.0	Óxido N-O alifático; N-O estiramiento
870 - 840		862.1	860.2	-R-O-NO ₂ nitratos; N-O estiramiento
850 - 750		835.1, 829.3	842.8	Aminas primarias; NH ₂ oscilante
720 - 600	713.6			Ar-OH, fenol; O-H deformación fuera de plano
Números de onda correspondientes a sustancias tipo ácidos fúlvicos				
3100 - 3000		3057.1	3057.1	=CH en hidrocarburos aromáticos e insaturados; =C-H estiramiento
2000 - 1650	1921.1	1872.8	1872.8	Anillos bencénicos substituidos, varias bandas de sobretonos y combinaciones
1625 - 1430		1579.7	1581.6	Fenil, aromaticos, estiramientos C=C
900 - 650		883.3	883.3	Compuestos aromáticos
		900.7	900.7	Ácidos carboxílicos; C-O-H deformación de dímeros
720 - 600	713.6			Ar-OH, fenol; O-H deformación fuera de plano
890 - 805	748.6			Bencenos Poli substituidos; CH deformación fuera de fase
Números de onda correspondientes a sustancias tipo proteína				
1670 - 1640	1651.0			-CONR ₂ , amidas terciarias; C=O estiramiento
1420 - 1400	1409.9	1409.9	1409.9	Amidas Primarias, C-N estiramiento
3190 - 3170		3176.7	3178.6	Amidas Primarias. -NH ₂ estiramiento simétrico
Números de onda correspondientes a grupos misceláneos				
2410 - 2280	2304.9			-PH, -PH ₂ , Fosfina; P-H estiramiento
2250 - 2100	2181.4	2189.2, 2170.0, 2142.9, 2100.0	2187.2, 2170.0, 2144.8, 2100.0	RC \equiv CH alquinos; -C \equiv CH doblar
950 - 900		943.1, 921.9	941.2, 921.9	- CH=CH ₂ Vinil; CH ₂ oscilación fuera de plano
Números de onda correspondientes a grupos inorgánicos				
900 - 800	871.8			Carbonate de Calcio
650 - 525	550.0			Fosfato
460 - 380	457.0			Aluminato
PCT: Physicochemical, G: Galvanic, G-F: Galvanic-Fenton				

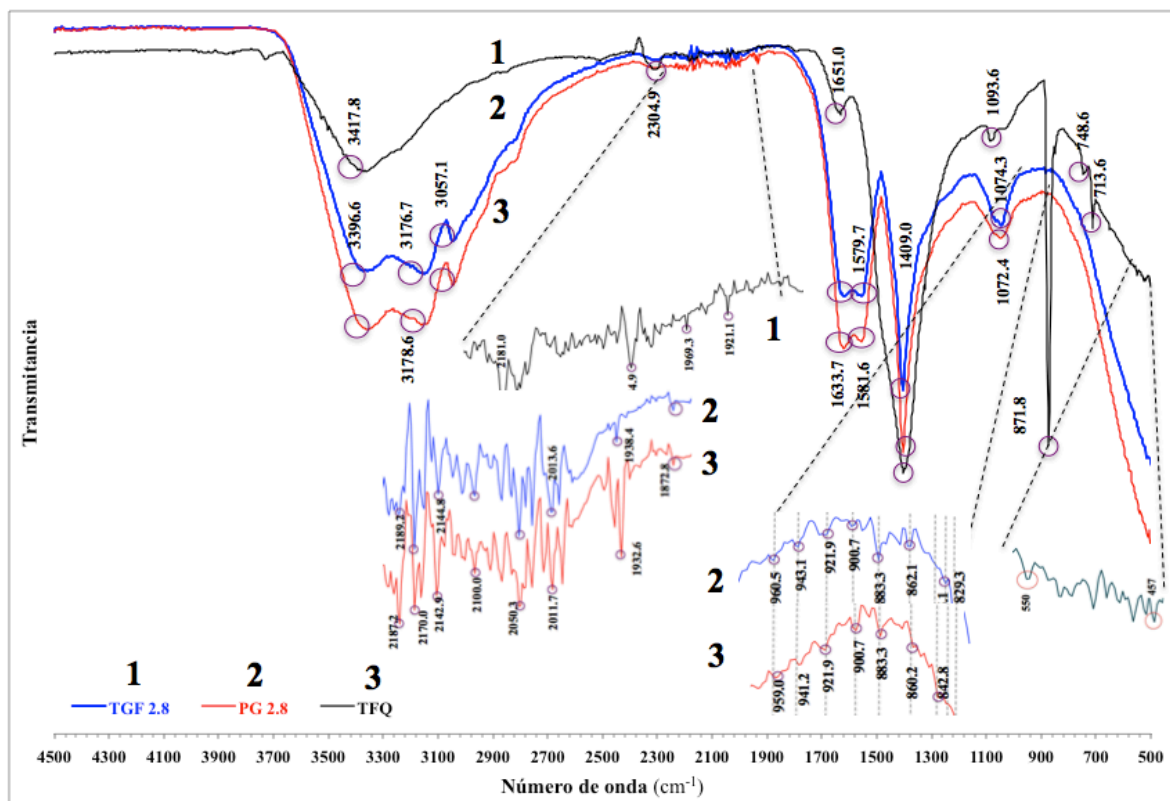


Figura 41. Espectro de IR de los lodos generados durante los tratamientos fisicoquímico, Galvanico y Galvano-Fenton.

6.11.2 *Análisis por Infrarrojo del lixiviado antes y después de sus tratamientos.*

En la Tabla 22 y en la Figura 42, se muestra el resultado de los análisis de los espectros de IR tanto de la muestra de lixiviado crudo como del que resultó del tratamiento por Galvano-Fenton (TGF) y el del TGF después de precipitar el hierro y el calcio presentes (TGF D/P). Los grupos funcionales que caracterizan a las sustancias húmicas, proteicas y así como grupos funcionales diversos que están presentes en cada muestra, destacando que estos grupos se manifiestan para el caso del TGF D/P, por una mayor transmitancia para cada número de onda (cm^{-1}) y que corresponde a una menor coloración de la muestra física con respecto a las demás.

Tabla 22. Resumen del análisis de IR de lixiviados por etapa de tratamiento (números de onda cm^{-1})

Rangos de números de onda (cm^{-1})	Crudo	TFQ	G-F	G-F D / P	Designación de grupos funcionales
Números de onda correspondientes a sustancias tipo ácido húmico					
3520 - 3320	3462.2	3462.2	3462.2	3462.2	-NH ₂ aminas aromáticas, aminas primarias y amidas; N-H estiramiento
3460 - 3280	3435.2, 3369.6	3435.2, 3369.6	3435.2, 3369.6	3435.2, 3369.6	Aminas primarias. -NH estiramiento
3260 - 3240	3248.0	3248.0	3248.0	3248.0	$\equiv\text{NOH}$, Oximas; OH estiramiento
3200 - 3000	3138.0, 3107.3, 3101.5	3138.0, 3107.3, 3101.5	3138.0, 3107.3, 3101.5	3138.0, 3107.3, 3101.5	-CNH ₃ COO, Amino ácidos; NH ₂ enlazado a H y estiramiento OH
840 - 720	796.6, 785.0	796.6, 785.0	796.6, 785.0	796.6, 785.0	-C ₅ H ₄ N Piridilo; CH deformación fuera de plano
Números de onda correspondientes a sustancias tipo ácidos fúlvicos					
3100 - 3000	3095.7	3095.7	3095.7	3095.7	Compuestos aromáticos; CH estiramiento
765 - 730	754.1, 738.7, 717.5	754.1, 738.7, 717.5	754.1, 738.7, 717.5	754.1, 738.7, 717.5	Anillo bencénico polisustituido
Números de onda correspondientes a sustancias tipo proteína					
1650 - 1610	1635.6	1635.6	1635.6	1635.6	-CONH ₂ , amida primaria; NH ₂ deformación
Números de onda correspondientes a grupos misceláneos					
3300 - 3250	3,281.0	3,281.0	3,281.0	3,281.0	RC \equiv CH Alquinos; $\equiv\text{C-H}$ estiramiento
3350 - 3050	3,215.3	3,215.3	3,215.3	3,215.3	NH ₄ ⁺ amonio; N-H estiramiento
850 - 790	810.1, 800.4	810.1, 800.4	810.1, 800.4	810.1, 800.4	=C=C= alquenos tetrasustituidos
695 - 635	663.3	663.3	663.3	663.3	RCHO aldehídos; C-C-CHO doblamiento
TFQ: Tratamiento físicoquímico, G-F: Tratamiento Galvano-Fenton, G-F D / P: Tratamiento Galvano-Fenton después de precipitar					

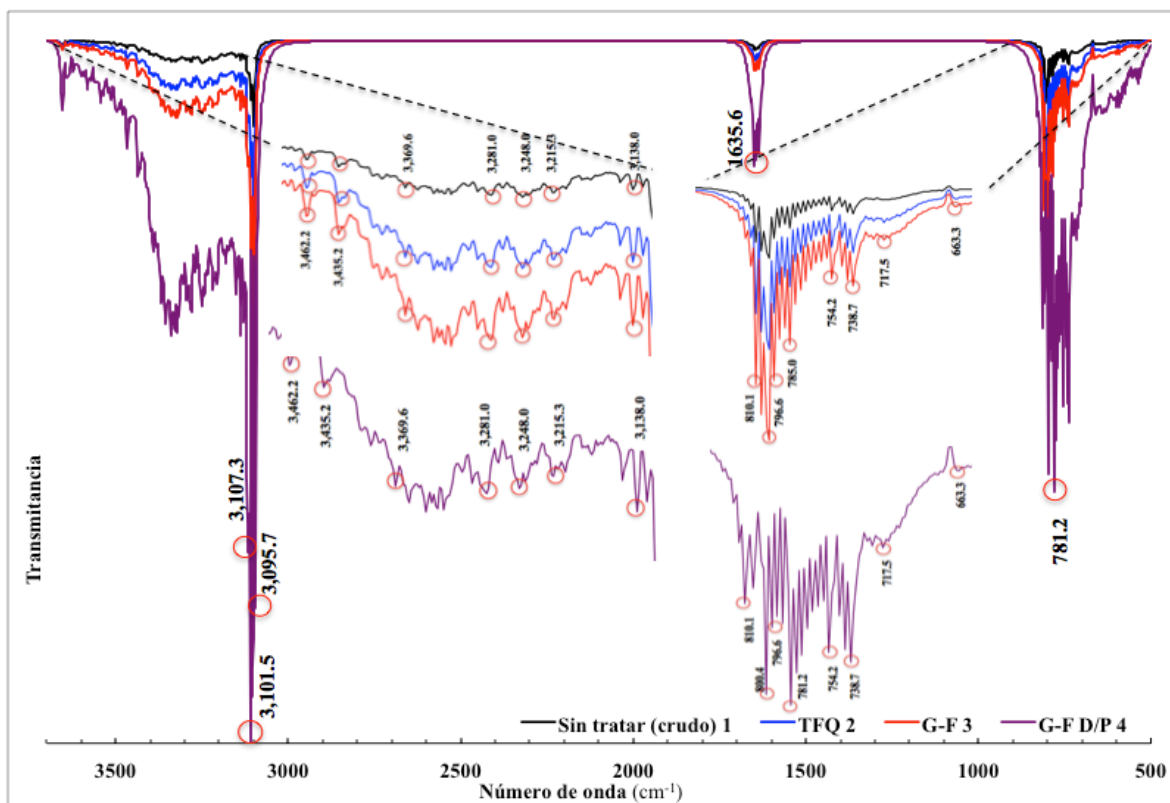


Figura 42. Espectro de IR de lixiviado de vertedero de RSU: lixiviado sin tratamiento (crudo), después de tratamiento fisicoquímico (TFQ), Tratamiento Galvano-Fenton (G-F) y con TGF después de precipitar (G-F D/P)

Los grupos funcionales identificados por IR son consistentes con aquellos presentes en las fórmulas hipotéticas generales de las SH (AH y AF) y proteínicas (Figura 43 y Figura 44) que poseen características de fluorescencia (Baker, 2002; Ghisaidoobe and Chung, 2014).

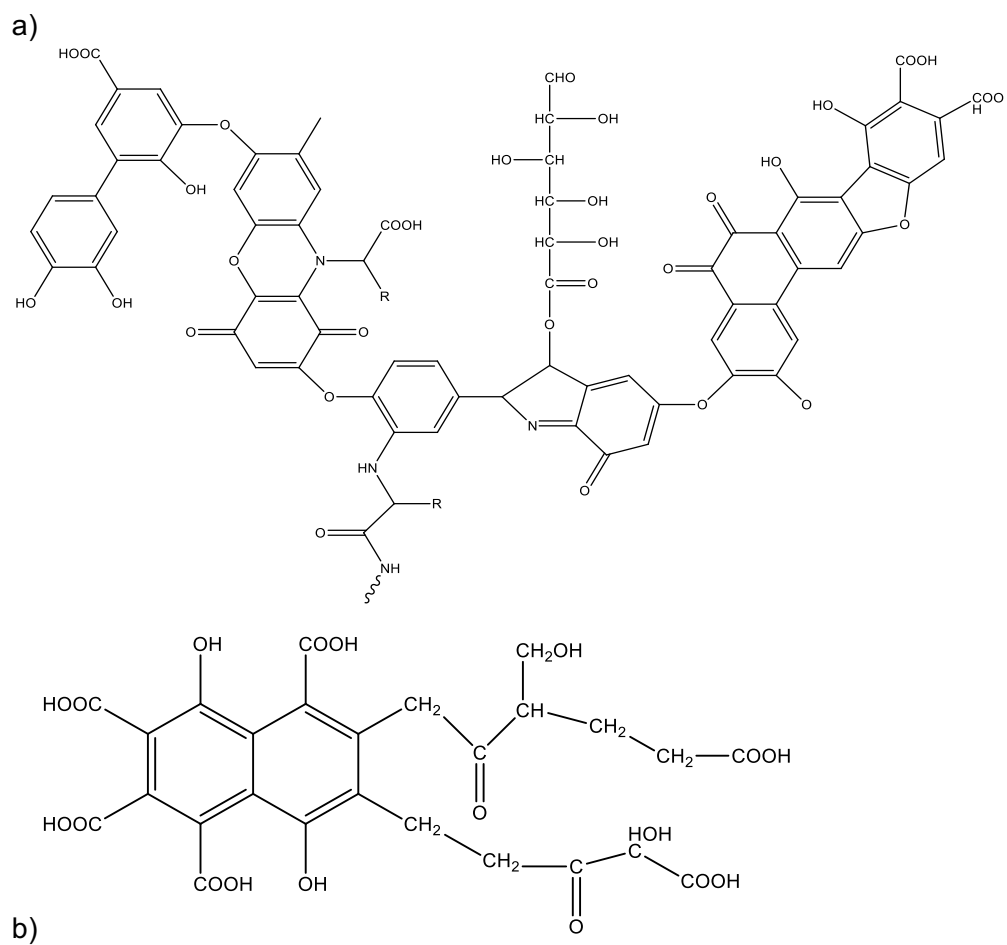


Figura 43. Fórmulas generales de a) ácidos húmico (AH) y b) fúlvico (AF) (Stevenson, 1994).

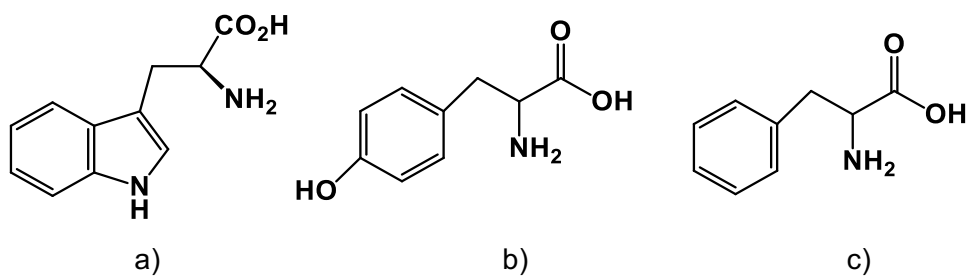


Figura 44. Amino ácidos fluorescentes constituyentes de proteínas a) Tirofano, b) Triptofano y c) Fenilalanina

De los espectros de IR en los tratamientos aplicados se puede deducir, que se logró extraer primero con el TFQ, AF en forma mayoritaria; mientras que, en los procesos Galvánico (PG) y Galvano-Fenton (TGF), las tres fracciones identificadas: AF, AH, MO tipo proteína (MOP), acomplejadas con el Ca^{2+} en el TFQ y con el Fe^{3+} y el Cu^{2+} en los PG y TGF. El acomplejamiento de la materia orgánica disuelta (MOD) en el caso del PFQ se logra con la saturación con Ca^{2+} (Stevenson, 1994).

Como la materia orgánica se encuentra acomplejada, las bandas de absorción que las identifican se presentan un poco desplazadas a longitud de onda menor. De la comparación de la forma general y de las longitudes de onda propuestas para identificar a cada tipo de sustancia húmica (SH), se comprueba que los tratamientos realizados permitieron separar en el TFQ, materia húmica del tipo II (AF) y en los PG y TGF materia húmica del tipo I (AH), así como materia tipo proteica y carbohidratos que corresponden al tipo III. Lo anterior según la clasificación de Stevenson y Goh (1970). En el TFQ se llevó a cabo la formación de calcita (CaCO_3) y la precipitación de fosfato y de aluminio.

En los espectros de IR de los efluentes después de los PG y TGF en el aumento de su transmitancia por la disminución de sus concentraciones se infiere la ruptura de anillos aromáticos en TGF además del acomplejamiento con iones metálicos. Bu et al. (2010) reportó la preferencia de remoción de compuestos macromoleculares por la reacción de Fenton en celda de corrosión y Shouliang et al. (2008) resalta la preferencia de los métodos físico químicos en el tratamiento de orgánicos refractarios de elevados pesos moleculares.

6.11.3 Discusión general del análisis por fluorescencia vs. infrarrojo (IR) en muestras crudas y tratadas de lixiviado de relleno de RSU

En el análisis por IR de las muestras de lixiviado crudo y tratado, en sus condiciones naturales, se pudo determinar la presencia de grupos funcionales representativos de ácidos húmicos (AH), fúlvicos (AF) y de materia característica de naturaleza proteínica, variando únicamente en la intensidad de transmitancia para cada número de onda (cm^{-1}) identificado. La muestra del tratamiento final (GF D/P) claramente muestra una mayor transmitancia respecto a la muestra cruda y la del tratamiento intermedio reflejando una menor concentración de los contaminantes remanentes.

Los hallazgos del análisis de IR son correspondientes con los resultados del análisis por fluorescencia de la muestra cruda, así como de las muestras tratadas, en su condición natural (sin acidificar), en los que también se identifican las presencias de AH, AF y de materia del tipo proteínico, que presentan en la muestra final una disminución en la intensidad de fluorescencia, sugiriendo la disminución de la concentración de contaminantes.

La compleja naturaleza de los lixiviados de un vertedero de RSU limita la aplicación a un solo método en su proceso de tratamiento, esta misma complejidad promueve la necesidad de usar métodos de caracterización y análisis, también en combinación. Uno de los frecuentes métodos de análisis es el de espectroscopia de fluorescencia de Matriz de Emisión-Excitación (MEE) en el análisis de materia orgánica disuelta en lixiviados (Baker and Curry, 2004; Ye et al., 2016; Jung et al., 2017; He et al., 2011; Xi et al., 2012; Comstock et al., 2010; Li et al., 2013; Wu et al., 2012; Zhao et al., 2010; Zhang et al., 2009; He et al., 2016; Lee and Hur., 2016) así como el de Espectros de Infrarrojo por Transformada de Fourier (IR-TF) (Lenz et al., 2016); sin embargo; la oportunidad de combinar ambos procesos de análisis (Shouliang et al., 2008, Bu et al., 2010; Zheng et al., 2007; Long et al., 2017; Seo et al., 2007) es cada vez en mayor uso porque resulta más información que permite confirmar su composición a través de los grupos funcionales identificados con IR-TF, la naturaleza de las sustancias húmicas identificadas en la espectroscopia de fluorescencia.

6.12 Análisis por MEB y EDS de los lodos residuales

Las microfotografías obtenidas por MEB proporcionan información sobre la morfología y la composición elemental de una superficie sólida dada por el EDS. La Figura 45 muestra diferentes imágenes morfológicas y espectros EDS de lodo residual obtenido a) TFQ, b) TGF y c) PG

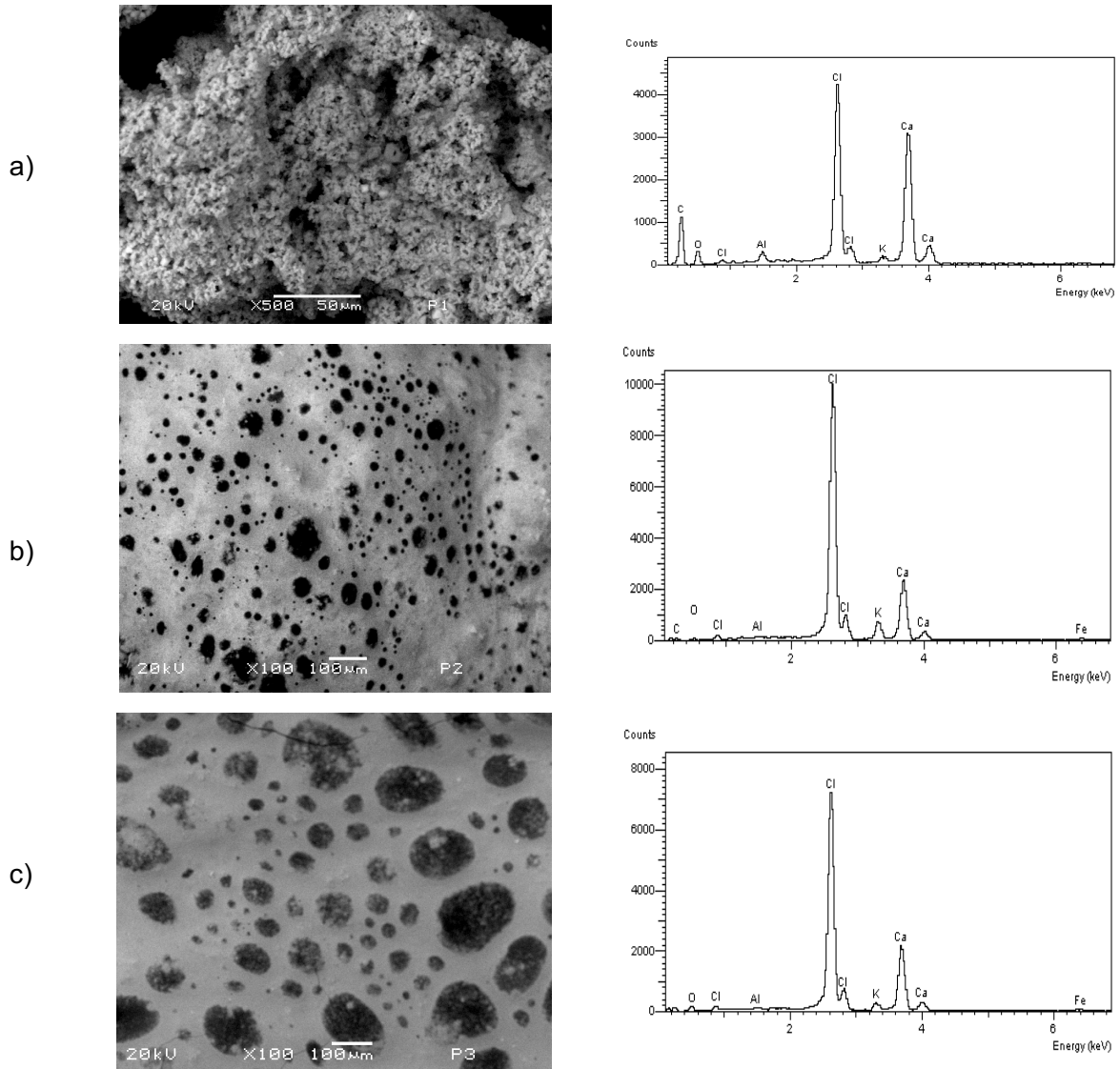


Figura 45. Microscopías electrónicas de barrido (MEB) y análisis de energía dispersiva (EDS) de las muestras de los lodos obtenidos en los diferentes tratamientos a) TFQ, b) TGF y c) PG

De acuerdo a la Figura 45 a) y al análisis elemental del lodo obtenido el TFQ, puede denotarse la presencia de un lodo compacto y bien definido, cuyos componentes principales son C (66.1%) que denota la presencia de materia orgánica, oxígeno (17.2%), probablemente debido a la presencia de oxianiones, así mismo se observa la presencia de cloro (7.9%) y calcio (8.1%), estos último debido a la presencia de los reactivos de cloruro e hidróxido de calcio utilizados en el TFQ.

La Figura 45 b) corresponde al lodo generado en el TGF, cuyos principales componentes son C (41.4%), Cl (34.4%) y Ca (12.4%), valores que prevalecen después del TFQ y TGF.

Con lo que respecta al lodo generado en PG se observa la presencia de los mismos elementos de forma prioritaria; C, Ca, Cl y O y de manera minoritaria la presencia de hierro que se esperaba estuviera presente en mayor porcentaje (Tabla 23).

Tabla 23. Análisis elemental de los lodos obtenidos en el TFQ, TGF y PG

	E	TFQ	TGF	PG	
		(%)	(%)	(%)	Observaciones
1	C	66.1	41.4	44.4	C concentración alta: TFQ>PG>TGF
2	O	17.2	7.7	17.0	O concentración media: TFQ>PG>TGF
3	Al	0.5	0.3	0.2	Al: concentración baja
4	Cl	7.9	34.4	25.4	Cl concentración alta: TGF>PG>TFQ
5	K	0.3	3.3	1.1	K concentración baja: TGF>PG>TFQ
6	Ca	8.1	12.4	10.9	Ca concentración alta: TGF>PG>TFQ
7	Fe	-	0.5	0.5	Fe: concentración baja: TGF = PG; TFQ = 0
E: Elemento					

6.12 Análisis MEB y EDS de los electrodos de cobre utilizados en el PG y TGF

En la Figura 46 a) se muestra la MEB de la superficie del electrodo de Cu antes y después del TGF y b) PG y en la Tabla 24, se observa el análisis elemental para estos electrodos, donde el elemento mayoritario es el cobre, 51.9% y 40.4%, respectivamente, asimismo la presencia de C y O constituyen los principales componentes.

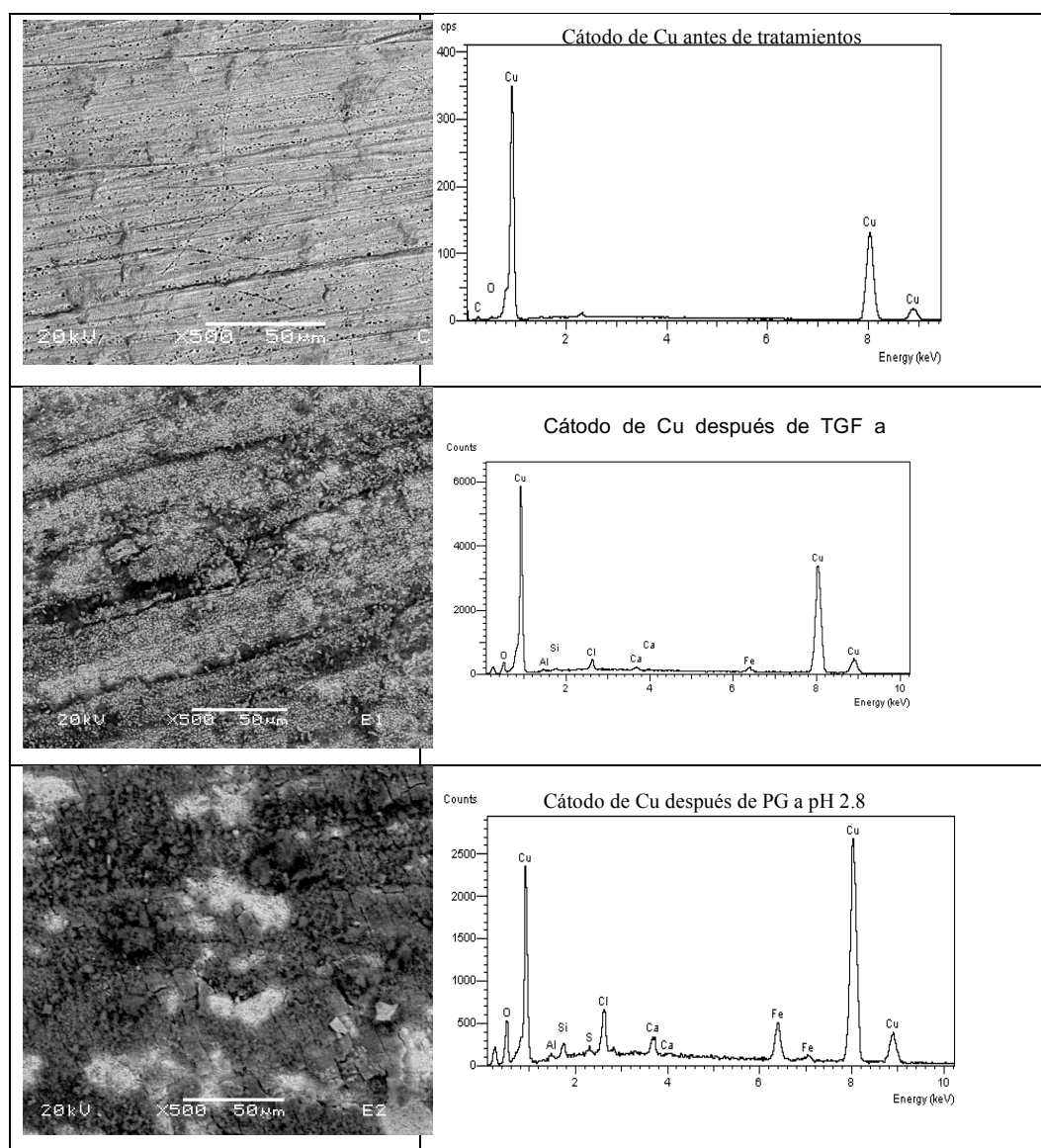


Figura 46. Imágenes de MEB y EDS de la superficie del cátodo de Cu en a) TGF a pH 2.8 y b) PG a pH 2.8

Tabla 24. Análisis elemental de la superficie de los electrodos de Cu después del TGF a pH 2.8 y PG a pH 2.8

	E	Electrodo de Cu, TGF pH 2.8	Electrodo de Cu, PG pH 2.8	
		(%)	(%)	Observaciones
1	C	34.3	33.0	C : PG \cong TGF
2	O	10.1	18.2	O : PG(doble) > TFQ
3	Al	0.6	0.6	Al : concentración baja, PG = TGF
4	S	-	0.4	
5	Cl	1.5	2.7	Cl : concentración baja: PG > TGF
6	Ca	0.5	1.1	Ca : concentración baja: PG > TGF
7	Fe	1.1	3.6	Fe : concentración baja: PG \cong TGF
8	Cu	51.9	40.4	Cu : concentración alta: TGF > PG
E : Elemento				

6.13 Cuantificación de los lodos generados en TFQ y TGF a pH 2.8

La implementación del TFQ acoplado al TGF para la cantidad de RSU recibidos en el vertedero de Atlacomulco (79 ton/día) con una generación estimada de 15.8 m³/día de lixiviado podría representar 535 kg de precipitados por día. La producción de lodos estimada para un proceso de lodos activados es comparativamente muy baja (aprox. 1.2 kg/m³ de aguas residuales municipales) respecto al proyecto de este estudio; sin embargo, si se considera el caudal de 750 L/s en la planta de tratamiento de aguas residuales (PTAR) de San Pedro Mártir I (Limón, 2013), por tomar un ejemplo, se estaría generando aprox. 74 ton /día de lodos secos (Tabla 25).

La contaminación con sustancias de baja biodegradabilidad en los lixiviados tratados demandó la combinación de los procesos aplicados en este estudio. La utilización de compuestos de Ca sugiere la posibilidad de su aprovechamiento en forma directa entre las capas de RSU y los materiales de compactación en el mismo vertedero, así como la recirculación de los lixiviados generados en el sitio, como se observó en el vertedero de

Denton Texas y que confirma la utilidad del TFQ para reducir los contaminantes de los lixiviados.

Tabla 25. Cuantificación de los lodos generados en los procesos de TFQ y TGF Vs. los lodos generados en el sistema de lodos activados y reactor anaerobio UASB

Tratamiento	TFQ	TGF pH 2.8	TGF pH 5.0	Sistema de lodos activados para ARM	Reactor UASB (anaerobio)
Lodo (Kg/m ³)		1.8	0.6	0.44 – 0.462	Genera menos lodo que el sistema de lodos activados (≈10%)
Precipitado (kg/m ³)	29.7	2.4	7.7	0.32 – 1.20	
Total (kg/m ³)	29.7	4.2	8.3	0.76 – 1.66	
ARM: Aguas residuales municipales; UASB: Reactor anaerobio de lecho de lodo ascendente (siglas en inglés).					

6.14 Difractogramas de los lodos generados en TFQ, TGF y PG a pH 2.8

La difracción de los rayos X, se refiere a la dispersión de los rayos X por las unidades de un sólido cristalino. Con los patrones de dispersión (o difracción) es posible deducir el ordenamiento de las partículas en la red sólida. Las Figuras 47-49 muestran la difracción de rayos X de las muestras de los lodos generados en los procesos TFQ, TGF y PG a pH 2.8. Los difractogramas se compararon con los patrones establecidos por el Comité Conjunto de Normas de Difracción de Polvos (JCPDS) emitido por el Centro Internacional de datos de difracción (ICDD®) para determinar la composición y la cristalinidad de las muestras.

La Figura 47 muestra el difractograma de los lodos generados en el TFQ, el cual indica la presencia de un cristal iónico tipo calcita (CaCO_3), de estructura cristalina romboédrica. En general los cristales iónicos se mantienen unidos por atracción electrostática, son duros, quebradizos, tienen punto de fusión alto, lo cual refleja la gran fuerza de cohesión que mantiene juntos a los iones. Su estabilidad depende en parte de su energía reticular; cuanto

mayor sea esta energía, más estable será el compuesto, son malos conductores del calor y la electricidad.

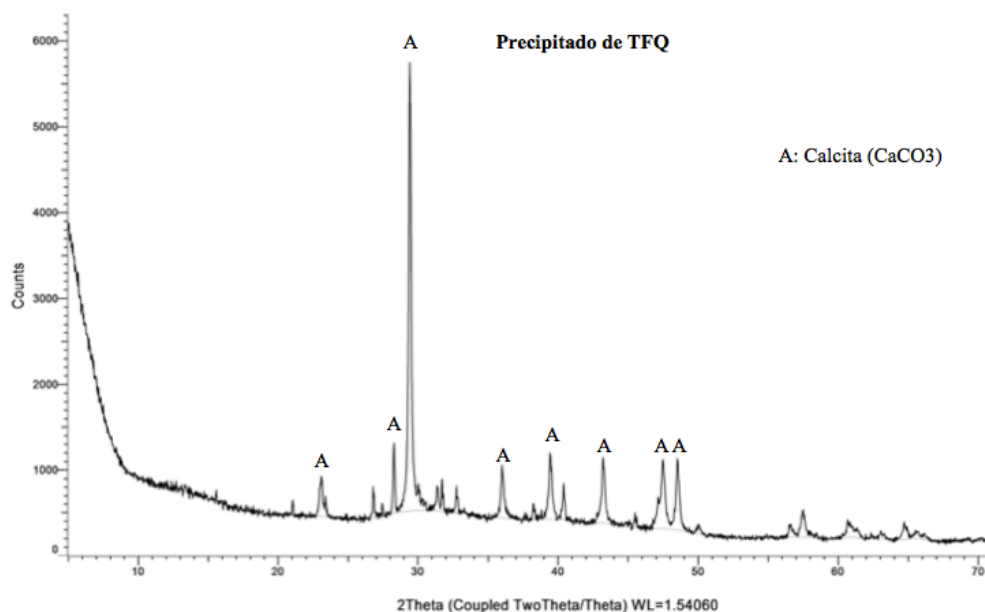


Figura 47. Difractograma de los lodos generados durante el Tratamiento Fisicoquímico (TFQ) de lixiviados de vertedero de RSU

En la figura 48 y 49 se muestra el difractograma de los lodos generados en el TGF y PG, lo cual indica la presencia de cristales iónicos en ambas muestras de lodos: Calcita (CaCO_3), siderita (FeCO_3), magnesita (MgCO_3) y magnetita (Fe_2O_3). Por su parte la magnesita se caracteriza por un sistema cristalino trigonal de cristales romboédricos y prismáticos. La formación de siderita cuyo sistema cristalino es también romboédrico y la magnetita que cristaliza en un sistema cúbico centrado en caras, se debe al hierro electrogenerado en la celda galvánica.

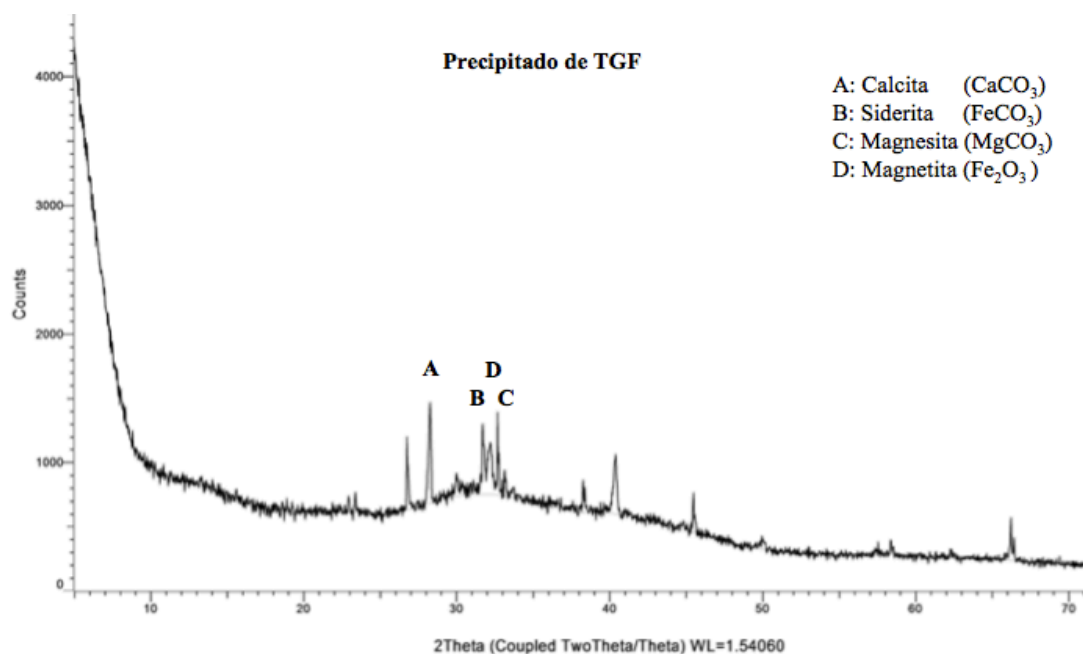


Figura 48. Difractograma del lodo generado en el tratamiento por Galvano-Fenton (TGF) de lixiviados de vertedero de RSU

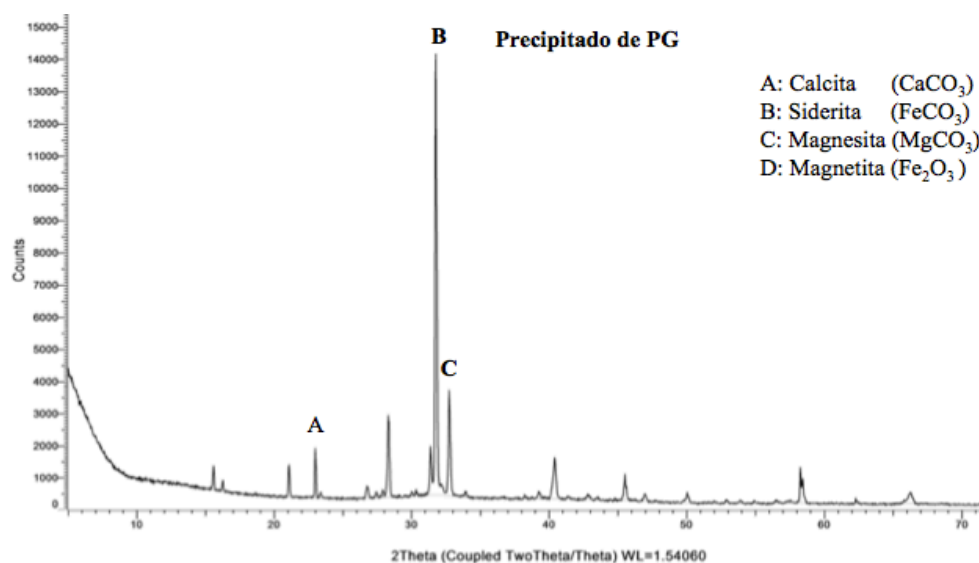


Figura 49. Difractograma del lodo generado durante el tratamiento por proceso Galvánico (PG) de lixiviados de vertedero de RSU

7. Conclusiones

La estructura legal, de gobierno y de operación es determinante en la calidad de manejo de los vertederos de RSU y sus lixiviados, así como su impacto al medio ambiente, a la salud y a la economía.

La caracterización fisicoquímica del lixiviado en estudio dio como resultado la determinación de la edad del lixiviado, siendo este de edad mediana a vieja.

La adición de dosis estequiométricas de los reactivos R40/R57 que corresponden a CaCl_2 (28.3 g/L) e $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (11.7 g/L), respectivamente, promovieron la precipitación de la alcalinidad como carbonatos, así como sulfatos y fosfatos; además de remover material orgánico proteico.

Los resultados del TFQ indican eficiencias promedio del 42% en la DQO y 66% en el COT, así como una disminución del 88% en el contenido de sulfatos, 84% en el de fosfatos, 29% en nitrógeno amoniacal, 74% de alcalinidad y 100% de la acidez.

El proceso galvánico a pH de 2.8 es eficiente en un 38% para la remoción de DQO y 19% para la remoción de color. No se observa disminución de COT. El principal mecanismo asociado para la remoción de contaminantes es la coagulación-floculación galvánica.

El proceso Galvano- Fenton, a pH óptimo de 2.8 exhibe una eficiencia del 38% para DQO, 42% de COT y 69% de color. El principal mecanismo asociado es la oxidación parcial de materia orgánica vía radicales hidroxilo generados a partir de las reacciones Fenton con una relación peróxido/hierro de 1.19 g/L H_2O_2 / 267.2 mg/L Fe. La coagulación-floculación también es un mecanismo que contribuye a la remoción de materia orgánica en este sistema.

El tratamiento acoplado TFQ-PG muestra una eficiencia del 65% en términos de DQO, 63% COT y 90% de color a pH de 2.8.

La eficiencia de remoción del tratamiento acoplado TFQ-GF en términos de la Demanda Química de Oxígeno (DQO) fue de 69%, Carbono Orgánico Total (COT) 78% y color 97 % a pH óptimo de 2.8. Los análisis de Infrarrojo, Fluorescencia y UV-Vis, demostraron una

reducción gradual de las concentraciones de sustancias húmicas (SH's) presentes en los lixiviados.

La DRX de los lodos generados en los diferentes tratamientos, indican la presencia de cristales iónicos tales como, calcita, magnesita, magnetita y siderita.

8. REFERENCIAS

Abbas, A., Jingsong, G., Zhi-Ping, L., Ying-Ya P., Al-Rekabi, W. (2009). Review on Landfill Leachate Treatments. *American Journal of Applied Sciences*, 6 (4), 672-684.

Abood, A., Bao, J., Du, J., Zheng, D., Luo, Y. (2014). Non-biodegradable landfill leachate treatment by combined process of agitation, coagulation, SBR and filtration. *Waste Management*. 34; 439–447.

Ávila, J., Genescá, J., (1996). Más allá de la herrumbe, La Ciencia desde México. Fondo de Cultura Económica. México.

Adhikari, B., Khanal, S.N. (2015). Qualitative Study of Landfill Leachate from Different Ages of Landfill Sites of Various Countries Including Nepal. *IOSR Journal of Environmental Science, Toxicology and Food Technology*. ISSN: 2319-2399; 9, 1, 23 – 36

Atmaca, E., (2009). Treatment of landfill leachate by using electro-Fenton method. *Journal of Hazardous Materials*. 163, 109–114

Aziz, S.Q., Aziz, H.A., Yusoff, M.S., Bashir, M., Umar, M., (2010). Leachate characterization in semi-aerobic and anaerobic sanitary landfills: A comparative study. *Journal of Environmental Management*. 91; 2608 e 2614.

Ayuntamiento de Atlacomulco y Asociación Mexicana de Biomasa y Biogás, A.C., 2015.

Bashir, M.J.K., Aziz, H.A., Aziz, S.Q., Amr, S.S.A. (2013). An overview of electro-oxidation processes performance in stabilized landfill leachate treatment. *Desalination and Water Treatment*. 51; 2170–2184.

Baker, A. (2002). Fluorescence properties of some farm wastes: implications for water quality monitoring. *Water Research*. 36, 189 – 195.

Baker, A., Curry, M., (2004). Fluorescence of leachates from three contrasting landfills. *Water Research*. 38, 2605 – 2613.

Bakraouy, H. Souabi, S., Digua, K., Dkhissi, O., Sabar, M., Fadi, M. (2017). Optimization

of the treatment of an anaerobic pretreated landfill leachate by a coagulation–flocculation process using experimental design methodology. *Process Safety and Environmental Protection*. 109; 621–630.

Base de datos BADESNIARN de la Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales SEMARNAT- 2012 (modificado: 2013-19-12).

Bernardo-Bricker, A., Singh, S., Trovó, A., Tang, W., Tachiev, G. (2014). Biodegradability Enhancement of Mature Landfill Leachate Using Fenton Process under Different COD Loading Factors. *Environ. Process.* 1:207–219

Boumechhour, F., Rabah, K., Lamine, C., Said, B. (2012). Treatment of landfill leachate using Fenton process and coagulation/flocculation. *Water and Environment Journal*. doi:10.1111/j.1747-6593.2012.00332.x

Brillas, E., Sires, I., Oturan, M.A. (2009). Electro-Fenton Process and Related Electrochemical Technologies based on Fenton's Reaction Chemistry. *Chemicals Review*, vol 109, No. 12.

Brennan, R., Clifford, E., Healy, M., Morrison, L., Hynes, S., Norton, N., (2015). Impact of the EU Directives on landfill leachate management: Case study Ireland. 15th International Waste Management and Landfill Symposium. Sardinia 2015

Brkanac, S.R., Vujsic, V., Kvjetco, P., Bakovick, V., Orescanin, V. (2014). Removal of landfill leachate toxicity and genotoxicity by two treatment methods. Original article, *Industrial Hygiene and Toxicology*, DOI: 10.2478/10004-1254-65-2014-243.

Bu, L., Wang, K., Zhao, Q.-L., Wei, L.-L., Zhang, J., Yang, J.-C. (2010). Characterization of dissolved organic matter during landfill leachate treatment by sequencing batch reactor, aeration corrosive cell-Fenton, and granular activated carbon in series. *Journal of Hazardous Materials*. 179, 1096–1105.

Chang, R. y Goldsby, K.A., (2013) *Química*. 12ª Edición en Español. México. Mc Graw Hill/Interamericana Editores, S.A. de C.V.

Chen, W., Westerhoff, P., Leenheer, J.A., Booksh, K. (2003). Fluorescence Excitation-Emission Matrix Regional Integration to Quantify Spectra for Dissolved Organic Matter. *Environmental Science Technology*. 37; 5701 – 5710.

Chen, H., Sun, Y., Ruan, X., Yu, Y., Zhu, M., Zhang, J., Zhou, J., Xu, Y., Liu, J., Qian, G. (2016). Advanced treatment of stabilized landfill leachate after biochemical process with hydrocalumite chloride (Ca/Al-Cl LDH). *Bioresource Technology*. DOI: 10.1016/J. Biortech. 2016.01.035

Chung, J., Kim, S., Baek, S., Lee, N-H., Park, S., Lee, J., Lee, H., Bae, W. (2015). Acceleration of aged-landfill stabilization by combining partial nitrification and leachate recirculation: A field-scale study. *Journal of Hazardous Materials*. 285, 436 – 444.

Comninellis, C., Chen, G. (2010). *Electrochemistry for the Environment*. Springer, New York, USA.

Comstock, S.E.H., Boyer, T.H., Graf, K.C., Townsend, T.G. (2010). Effect of landfill characteristics on leachate organic matter properties and coagulation treatability. *Chemosphere*. 81; 976–983.

Cortinas, C. (Ed). (2001). *Hacia un México sin basura, bases e implicaciones de las legislaciones sobre residuos (1ª Ed.)*. México, D.F.: Talleres Gráficos de La Cámara de Diputados del H. Congreso de la Unión.

Daud, Z., Muhanaf-Hanafí, N. F., Awang, H., (2013). Optimization of COD and Colour Removal From Landfill Leachate by Electro-Fenton Method. *Australian Journal of Basic and Applied Sciences*. 7(8): 263-268.

Davies, L., Dargue, A., Dean, J., Deary, M. (2015). Use of 24 kHz ultrasound to improve sulfate precipitation from wastewater. *Ultrasonics Sonochemistry*. 23; 424 – 431.

Deng, Y., Englehardt, J. (2006). Electrochemical oxidation for landfill leachate treatment. *Waste Management*. 27; 380-8.

Diagnóstico Ambiental de las Dieciséis Regiones del Estado de México, Junio de 2008.

Gobierno del Estado de México. Secretaría del Medio Ambiente

Engebretson, R.R., Amos, T., Wandruszka, R.V. (1996). Quantitative Approach to humic Acid Associations. *Environ. Sci. Technol.* 30; 990 – 997.

Engebretson, R.R., Wandruszka, R.V. (1997). The effect of molecular size on humic acid associations. *Org. Geochem.* Vol. 26, Nos. 11-12, 759 – 767.

Fan, J-H., Ma, L-M. (2009). The pretreatment by Fe-Cu process for enhancing biological degradability of the mixed wastewater. *Journal of Hazardous Materials.* 164; 1392 – 1397.

Fan, H., Shu, H., Yang, H., Chen, W. (2006). Characteristics of landfill leachates in central Taiwan. *Science of the Total Environment* 361 (2006) 25–37.

Fernandes, A., Pacheco, M.J., Ciriaco, L., Lopes, A., (2012). Anodic oxidation of a biologically treated leachate on a boron-doped diamond anode. *Journal of Hazardous Materials.* 199–200; 82–87.

Fernandes, A., Spranger, P., Fonseca, A.D., Pacheco, M.J., Ciriaco, L., Lopes, A., (2014). Effect of electrochemical treatments on the biodegradability of sanitary landfill leachates. *Applied Catalysis B: Environmental.* 144; 514–520.

Fernandes, A., Labiadh, L., Ciriaco, L., Pacheco, M.J., Gadri, A., Ammar, S., Lopes, A. (2017). Electro-Fenton oxidation of reverse osmosis concentrate from sanitary landfill leachate: Evaluation of operational parameters. *Chemosphere.* In Press.

Gaceta de Gobierno del Estado de México, Secretaria del Medio Ambiente, Programa para la Prevención y Gestión Integral de Residuos Sólidos Urbanos y de Manejo Especial del Estado de México. No 69, 17 de Abril 2009.

Ghisaidoobe, A.B.T., and Chung, S.J. (2014). Intrinsic Tryptophan Fluorescence in the Detection and Analysis of Proteins: A Focus on Förster Resonance Energy Transfer Techniques. *International Journal of Molecular Sciences.* 15, 22518-22538

Gómez-Beltrán. G. (2014). Evaluación del Comportamiento de la Pluma de Contaminación Generada en el Vertedero de Residuos del Municipio de Mexicaltzingo Estado de México. Tesis Doctoral. Universidad Autónoma de Baja California, México.

Guo, J-S., Abbas, A., Chen, Y-P., Liu, Z-P., Fang, F., Chen, P. (2010). Treatment of landfill leachate using a combined stripping, Fenton, SBR, and coagulation process. *Journal of Hazardous Materials*. 178; 699–705.

Hassan, M., Pous, N., Xie, B., Colprim, J., Balaguer, M.D., Puig, S. (2017). Influence of iron species on integrated microbial fuel cell and electro-Fenton process treating landfill leachate. *Chemical Engineering Journal*. DOI: 10.1016/j.cej.2017.07.025.

He, X.-S., Xi, B.-D., Wei, Z.-M., Jiang, Y.-H., Yung. Y., An, D., Cao, J.-L., Liu, H.-L. (2011). Fluorescence excitation-emission matrix spectroscopy with regional integration analysis for characterizing composition and transformation of dissolved organic matter in landfill leachates. *Journal of Hazardous Materials*. 190; 293 – 299.

He, X.-S., Xi, B.-D., Gao, R.-T., Zhang, H., Dang, Q.-L., Li, D., Huang, C.-H. (2016). Insight into the composition and degradation potential of dissolved organic matter with different hydrophobicity in landfill leachates. *Chemosphere*. 144; 75 – 80.

Heng Lin (2016). Removal of organic pollutants from water by electro-Fenton and electro-Fenton like processes. *Geophysics [physics.geo-ph]*. Université Paris-Est,. Tesis doctoral, Universidad de Barcelona, España.

Hernández, R., García, A., Portuondo, L., Muñiz, S., Berbara, R., Izquierdo, F. (2012). Protección antioxidativa de los ácidos húmicos extraídos de vermicomposta en arroz (*Oryza sativa* L.) var. IACuba30. *Rev. Protección Veg.* Vol. 27 No. 2 (2012): 102-110.

Holt, P. (2002). Electrocoagulation: Unravelling and Synthesising the Mechanisms Behind a Water Treatment Process. Doctoral Thesis. University of Sidney. Australia.

Jin, Y., Yue, Q., Yang, K., Wu, S., Li, S., Gao, B., Gao, Y. (2017). Pre-treatment of pyridine wastewater by new 2 cathodic–anodic-electrolysis packing. *Journal of Environmental Sciences*. In press.

Jun, Z., Xue-Qin, L., Jing-Huan, L., Jian-Yong, L., Yun-Feng, X., Ai-Hua, Z., Feng, L., Jun, T., Guang-Ren, Q., Bin, P., (2013). Characterization of fresh leachate from a refuse transfer station under different seasons. *International Biodeterioration & Biodegradation*. 85, 631 – 637.

Jung, C., Deng, Y., Zhao, R., Torrens, K. (2017). Chemical oxidation for mitigation of UV-quenching substances (UVQS) from municipal landfill leachate: Fenton process versus ozonation. *Water Research*. 108; 260 – 270.

Kang, K.-H., Shin, H.S., Park, H. 2002). Characterization of humic substances present in landfill leachates with different and its implications. *Water Research*. 36; 4023 – 4032.

Kjeldsen, P., Barlaz, M.A., Alix P. Rooker, A.P., Baun, A., Ledin, A., Christensen, T.H., (2002). Present and Long-Term Composition of MSW Landfill Leachate: A Review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 32, 297–336.

Kulikowska, D., Klimiuk, E., (2008). The effect of landfill age on municipal leachate composition. *Bioresource Technology*. 99; 5981–5985.

Laat, J., Le, T. (2006). Effects of chloride ions on the iron (III)-catalyzed decomposition of hydrogen peroxide and on the efficiency of the Fenton-like oxidation process. *Applied Catalysis B: environmental*. 66; 137 – 146.

Lee, S., Hur, J., (2016). Heterogeneous adsorption behavior of landfill leachate on granular activated carbon revealed by fluorescence excitation emission matrix (EEM)-parallel factor analysis (PARAFAC). *Chemosphere*. 149, 41- 48.

Limón, J.-G. (2013). Los lodos de las plantas de tratamientos residuales, ¿problema o recurso? *Ingeniería Química. Reporte Técnico*.

Lenz, S., Böhm, K., Ottner, R., Huber-Humer, M. (2016). Determination of leachate compounds relevant for landfill aftercare using FT-IR spectroscopy. *Waste Management*. 55; 321–329.

Li, Z., Yuan, S., Qiu, C., Wang, Y., Pan, X., Wang, J., Wang, C., Zuo, J. (2013). Effective

degradation of refractory organic pollutants in landfill leachate by electro-peroxone treatment. *Electrochimica Acta*. 102; 174 – 182.

Lin, B., Kun, W., Qing-Liang, Z., Liang-Liang, W., Jing, Z., Jun-Chen, Y., (2010). Characterization of dissolved organic matter during landfill leachate treatment by sequencing batch reactor, aeration corrosive cell-Fenton, and granular activated carbón in series. *Journal of Hazardous Materials*. 179, 1096 – 1105.

Liu, Z., Wu, W., Shi, P., Guo, J., Cheng, J. (2015). Characterization of dissolved organic matter in landfill leachate during the combined treatment process of air stripping, Fenton, SBR and coagulation. *Waste Management*. 41; 111 – 118.

Lo, I. (1996). Characteristics and Treatment of Leachates from Domestic Landfills. *Environmental International*. Vol. 22, No. 4, 433-442.

Long, Y., Xu, J., Shen, D., Du, Y., Feng, H. (2017). Effective removal of contaminants in landfill leachate membrane concentrates by coagulation. *Chemosphere*. 167; 512- 519.

Lugo-Lugo, V., Barrera-Diaz, C., Bilyeu, B., Balderas-Hernández, P., Ureña-Nuñez, F., Sánchez-Mendieta, V., (2010). Cr (VI) reduction in wastewater using a bimetallic galvanic reactor. *Journal of Hazardous Materials*; 176, 418-425.

Ma, L.M., Ding, Z.G., Gao, T.Y., Zhou, R.F., Xu, W.Y., Liu, J. (2004). Discoloration of methylene blue and wastewater from a plant by a Fe/Cu bimetallic system. *Chemosphere* 55 (2004) 1207–1212.

Marín-Galvín, R. (2012). Procesos fisicoquímicos en depuración de aguas. Ediciones Díaz de Santos. España.

Marín, M. (2011). Caracterización y fotoquímica de sustancias húmicas de diferentes orígenes. Tesis doctoral. Universidad Nacional de La Plata.

Metcalf y Eddy. (2003). Waste wáter engineering. Treatment and reuse. Fourth Edition. New York: McGraw-Hill.

Mohajeri, S., Aziz, H.A., Isa, M.H., Zahed, M.A., Adlan, M.N. (2010). Statistical optimization of process parameters for landfill leachate treatment using electro-Fenton technique. *Journal of Hazardous Materials* 176 (2010) 749–758.

Morales-Reyes, G.P. (2008). Evaluación de los mecanismos Preferenciales de Atenuación Natural de una Pluma de Lixiviados, Generada en el Vertedero Municipal de Metepec Estado de Mexico. Tesis doctoral. UAEM, México.

Moravia, W.G., Amaral, M.C.S., Lange, L.C., (2013). Evaluation of landfill leachate treatment by advanced oxidative process by Fenton's reagent combined with membrane separation system. *Waste Management*. 33, 89 – 101.

Moreira, F., Boaventura, R, Brillas, E., Vilar, V. (2016). Electrochemical advanced oxidation processes: A review on their application to synthetic and real wastewaters. *Applied Catalysis B, Environmental*. 202; 217-261

Moreira, F., Soler, J., Fonseca, A., Saraiva, I., Boaventura, R, Brillas, E., Vilar, V. (2015). Incorporation of electrochemical advanced oxidation processes in a multistage treatment system for sanitary landfill leachate. *Water Research*. 81; 375 – 387.

Moreno-Portillo, A. (2008). Simulación de Flujo y Estimación del Potencial Transporte de Contaminantes en el vertedero de Metepec. Tesis doctoral. UAEM, México.

Mukherjee, S., Mukhopadhyay, S., Hashim, M.A., Gupta, B.S. (2015). Contemporary Environmental Issues of Landfill Leachate: Assessment and Remedies. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. 45; 472–590.

Nageswara-Rao, N., Rohit, M., Nitin, G., Pameswaran, P.N., Astik, J.K. 2009). Kinetics of electrooxidation of landfill leachate in a three-dimensional carbon bed electrochemical reactor. *Chemosphere*. 76; 1206 – 1212.

Nidheesh, P.V., Gandhimathi, R. (2012). Trends in electro-Fenton process for water and wastewater treatment: An overview. *Desalination*. 299; 1-15.

Norma Oficial Mexicana NOM-052-SEMARNAT-2005, que establece las características,

el procedimiento de identificación, clasificación y los listados de residuos peligrosos.

Norma Oficial Mexicana NOM-083-SEMARNAT-2003, Especificaciones de protección ambiental para la selección del sitio, diseño, construcción, operación, monitoreo, clausura y obras complementarias de un sitio de disposición final de residuos sólidos urbanos y de manejo especial.

Norma Oficial Mexicana (Proyecto) PROY-NMX-AA-003/1-SCFI-2008. Guía para el muestreo de aguas residuales.

Orescanin, V., Ruk, D., Kollar, R., Mikelic, I., Nad, K., Mikelic, N. (2011). A combined treatment of landfill leachate using calcium oxide, ferric chloride and clinoptilolite. *Journal of Environmental Science and Health, Part A: Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*. 46:3, 323-328

Orescanin, V., Kollar, R., Ruk, D., Nad, K., Mikulic, N., (2012). A combined CaO/electrochemical treatment of the landfill leachate from different sanitary landfills in Croatia. *Journal of Environmental Science and Health. Part A*; 47, 1749–1758.

Ouatame, A., Hafidi, M., El-Gharous, M., Revel, J.C. (1999). Complexation of calcium ions by humic and fulvic acids. *Analisis*. 27; 5. DOI: 10.1051/analisis: 1999270428.

Primo-Martínez, O. (2008). Mejoras en el Tratamiento de Lixiviados de Vertedero de RSU Mediante Procesos de Oxidación Avanzada. Tesis doctoral, Universidad de Cantabria. España.

Qi, G., Yue, D., Nie, Y. (2012). Characterization of humic substances in bio-treated municipal solid waste landfill leachate. *Front. Environ. Sci. Eng.* 6(5): 711–716.

Rabbani. D., Rezaeimofrad, M.R., Mazaheri, A., Mosayebi, M. (2015). Efficiency of Electrochemical, Fenton and Electro-Fenton Processes on COD and TSS Removal from Leachate. *Journal of Environmental Science and Technology*. 8 (5): 207-215

Ramprasad, C., Gopalakrishnan, N., (2013). Electrochemical Treatment of Wetland Water Contaminated by Landfill Leachate. *The National Academy of Sciences, India*. 83(1), 1-6.

- Rao, N.N., Rohit, M., Nitin, G., Parameswaran, P.N., Astik, J.K. (2009). Kinetics of electrooxidation of landfill leachate in a three-dimensional carbon bed electrochemical reactor. *Chemosphere* 76; 1206–1212
- Renou, S., Givaudan, J.G., Poulain, S., Dirassouyan, F., Moulin, P. (2008). Landfill leachate treatment: Review and opportunity. *Journal of Hazardous Materials*, 150, 468-493.
- Resource Conservation and Recovery Act (RCRA) of 1976, Public Law 94 – 580 - Oct 21, 1976.
- Rice, E., Baird, R., Eaton, A., Clesceri, L., (2012). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. American Public Health Association. USA.
- Rodier, J., (1998). *Análisis de las Aguas*. Ediciones Omega. Barcelona, España.
- Rodríguez, F.J., Núñez, L., (2009). Characterization of aquatic humic substances. *Water and Environment Journal*. 25, 163–170.
- Roldan-Pérez, G., Ramírez-Restrepo, J.J., (2008). *Fundamentos de Limnología Neotropical*. Editorial Universidad de Antioquía; Bogotá Colombia.
- Sanjay, M., Amit, D., Mukherjee, S.N. (2013). Application of adsorption process for treatment of landfill leachate. *Journal of Environmental Research and Development*. 8; 2.
- Sanjay, M., Amit, D., Mukherjee, S.N. (2014). Real life MSW Landfill leachate treatment by combined coagulation-flocculation and carbon adsorption for removal of phenol and organic load (COD). *International Journal of Chemical and Environmental Engineering*. 5; 1.
- Schlautman, M.A., Morgan, J.J. (1993). Effects of Aqueous Chemistry on the Binding of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by Dissolved Humic Materials. *Environ. Sci. Technol.* 27; 961 – 969.
- Seo, D.-J., Kim, Y.-J., Ham, S.-Y., Lee, D.H. (2007). Characterization of dissolved organic matter in leachate discharged from final disposal sites which contained municipal solid waste incineration residues Original. *Journal of Hazardous Materials*. 148; 679-692.

- Shouliang, H., Beidou, X., Haichan, Y., Liansheng, H., Shilei, F., Hongliang, L., (2008). Characteristics of dissolved organic matter (DOM) in leachate with different landfill ages. *Journal of Environmental Sciences*. 20, 492-498.
- Sirés, I., Brillas, E. (2012). Remediation of water pollution caused by pharmaceutical residues based on electrochemical separation and degradation technologies: A review. *Environment International*. 40; 212 – 229.
- Stevenson F.J., Goh, K.M. (1970). Infrared spectra of humic acids and related substances. *Geochimica et Cosmochimica*. Vol. 35, pp. 471 – 483.
- Stevenson, F.J. (1994). *Humus Chemistry*. John Wiley & Sons Inc. N.Y. USA.
- Superfund Amendments and Reauthorization Act (SARA) of 1986 – Dic 31, 2002.
- Suresh, A., Pieus, M., Soloman, P.A., (2016). Treatment of landfill leachate by membrane bioreactor and electro Fenton process. *International Journal of Engineering Sciences & Research Technology*. 5 (8).
- Tang, P., Deng, C., Tang, X., Si, S., Xiao, K. (2012). Degradation of p-nitrophenol by interior microelectrolysis of zero-valent iron/copper-coated magnetic carbon galvanic couples in the intermittent magnetic field. *Chemical Engineering Journal* 210; 203–211.
- Tzoupanos, N.D., Zoubolis, A.I., Zhao, Y.C. (2008). The application of novel coagulant reagent (polyaluminium silicate chloride) for the post-treatment of landfill leachates. *Chemosphere*. 73; 729–736.
- Urtiaga, A., Rueda, A., Anglada, A., Ortiz, I. (2009). Integrated treatment of landfill leachates including electrooxidation at pilot plant scale. *Journal of Hazardous Materials*. 166, 1530–1534.
- Umar, M., Aziz, H.A., Yusoff, M.S. (2010). Trends in the use of Fenton, electro-Fenton and photo-Fenton. (2010). *Waste Management*. 30; 2113 – 2121.

Vallejo, M., San-Roman, M.F., Irabien, A. Ortiz, I. (2013). Comparative study of the destruction of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans during Fenton and electrochemical oxidation of landfill leachates. *Chemosphere* 90, 132–138.

Vedrenne, M., Vasquez-Medrano, R., Prato-Garcia, D., Frontana-Urbe, B., Ibanez, J. (2012). Characterization and detoxification of a mature landfill leachate using a combined coagulation–flocculation/photo Fenton treatment. *Journal of Hazardous Materials*. 205–206; 208–215.

Wang, Y., Li, X., Zhen, L., Zhang, H., Zhang, Y., Wang, C. (2012). Electro-Fenton treatment of concentrates generated in nanofiltration of biologically pretreated landfill leachate. *Journal of Hazardous Materials* 229–230; 115–121.

Wang, L., Yang, Q., Wang, D., Li, X., Zeng, G., Li, Z., Deng, Y., Liu, J., Yi, K., (2016). Advanced landfill leachate treatment using iron-carbon microelectrolysis-Fenton process: Process optimization and column experiments. *Journal of Hazardous Materials*. 318; 460–467.

Wang, Y., Feng, M., Liu, Y. (2016). Treatment of Dye Wastewater by Continuous Iron-Carbon Microelectrolysis. *Environmental Engineering Science* Volume 33, Number 5.

Waste Avoidance, Recovery and Disposal Act; 27 September, 1994.

Wu, J., Zhang, H., Shao, L.M., He, P.-J. (2012). Fluorescent characteristics and metal binding properties of individual molecular weight fractions in municipal solid waste leachate. *Environmental Pollution*. 162; 63–71.

Xi, B.-D., He, X.-S., Wei, Z.-M., Jiang, Y.-H., Li, D., Pan, H.W., Liu, H.-L. (2012). The composition of mercury complexation characteristics of dissolved organic matter in landfill leachates with different ages. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 86; 227–232.

Xiao, S., Peng, J., Song, Y., Zhang, D., Liu, R., Zeng, P., (2013). Degradation of biologically treated landfill leachate by using electrochemical process combined with UV irradiation. *Separation and Purification Technology*. 117; 24–29.

Ye, Z.-L., Xie, X., Dai, L., Wang, Z., Wu, W., Zhao, F., Xie, X., Huang, S., Liu, M., Chen, S., (2014). Full-scale blending treatment of fresh MSWI leachate with municipal wastewater in a wastewater treatment plant. *Waste Management*. Vol 34, issue 11, 2305 – 2311.

Ye, Z., Zhang, H., Zhang, X., Zhou, D. (2016). Treatment of landfill leachate using electrochemically assisted UV/chlorine process: Effect of operating conditions, molecular weight distribution and fluorescence EEM-PARAFAC analysis. *Chemical Engineering Journal*. 286; 508 – 516.

Ying, D., Xu, X., Yang, C., Wang, Y., Jia, J. (2013). Treatment of mature landfill leachate by a continuous modular internal micro-electrolysis Fenton reactor. *Res Chem Intermed*. 39:2763–2776

Zhang, H., Zhang, D., Zhou, J. (2005). Removal of COD from landfill leachate by electro-Fenton method. *Journal of Hazardous Materials*. 135(1-3):106-11.

Zhang, H., Chang, C.-H., Lü, F., Lee, D.-J., He, P.-J., Shao, L.-M., Su, A. (2009). Estrogenic activity of fractionate landfill leachate. *Science of the Total Environment*. 407; 879 – 886.

Zhang, H., Ran, X., Wu, X., (2012). Electro-Fenton treatment of mature landfill leachate in a continuous flow reactor. *Journal of Hazardous Materials*. 241-242; 259-266.

Zhang, H., Wang, Z., Liu, C., Guo, Y., Shan, N., Meng, C., Sun, L., (2014). Removal of COD from landfill leachate by an electro/ Fe^{2+} /peroxydisulfate process. *Chemical Engineering Journal*. 250; 76–82.

Zhang, H., Ran, X., Wu, X. (2012). Electro-Fenton treatment of mature landfill leachate in a continuous flow reactor. *Journal of Hazardous Materials* 241–242; 259–266.

Zheng, Z., He, P.-J., Shao, L.-M., Lee, D.-J. (2007). Phthalic acid esters in dissolved fractions of landfill leachates. *Water Research*. 41; 4696 – 4702.

Zhao, J., Lu, X.-Q., Luo, J.-H., Liu, J.Y., Xu, Y.-F., Zhao, A.-H., Liu, F., Tai, J., Qian, G.-

R., Peng, B. (2010). Characterization of fresh leachate from a refuse transfer station under different seasons. *Journal of Hazardous Materials*. 179; 1096-1105.

Zhong Zheng, Pin-Jing He, Li-Ming Shao, Duu-Jong Lee. (2007). Phthalic acid esters in dissolved fractions of landfill leachates. *Water Research*. 41; 4696 – 4702.

Ziyang, L., Bin, D., Xiaoli, C., Yu, S., Youcai, Z., Nanwen, Z., (2009). Characterization of refuse landfill leachates of three different stages in landfill stabilization process. *Journal of Environmental Sciences*; 21, 1309–1314.

9. Reconocimientos

Fecha	Título del trabajo	Clasificación
Mayo 30 – junio 03, 2016	Tratamiento de lixiviado de un vertedero de residuos sólidos urbanos, con proceso combinado de tratamiento fisicoquímico, celda Galvánica y Galvano-Fenton	Congreso SMEQ en Monterrey N.L. México
Septiembre 14 -16, 2016	Captura sustentable del bióxido de carbono en los lixiviados de un relleno sanitario	V Congreso Internacional de Cambio Climático y Desarrollo Sostenible. Rio de La Plata, Argentina
	Soluciones globales para vertederos locales a través del aprendizaje y servicio estudiantil	
Abril 16 – 23, 2016	Bridging the Americas: Promoting global solutions of local landfill problems through student service and learning.	Visita de Intercambio Académico bajo el programa: “100K Strong in the Americas”. UNT, Texas, EEUU.



La Sociedad Mexicana de Electroquímica

Otorga el presente

Reconocimiento^a

R. Gomez Bravo, I. Linares Hernández, V. Miranda Martínez, V. Lugolugo

Por su participación en el XXXI Congreso Nacional de la Sociedad Mexicana de Electroquímica y el 9th Meeting of the Mexican Section of the Electrochemical Society con el trabajo titulado:

**Tratamiento de Lixiviado de un Vertedero de Residuos Sólidos Urbanos, con
Proceso Combinado de Tratamiento Físicoquímico, Celda Galvánica y Galvano-
Fenton..**

Dr. Francisco Javier Rodríguez Gómez

Presidente

Sociedad Mexicana de Electroquímica

2015 - 2017

Dra. Citalli Gaona Tiburcio

Presidente

Comité Organizador

UANL

Monterrey, Nuevo León
Mayo 30 a Junio 03 de 2016



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

UANL

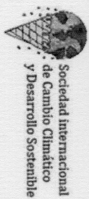


FIME

FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA



CENTRO DE INVESTIGACIÓN
E INNOVACIÓN EN INGENIERÍA
AERONÁUTICA | FIME



V CONGRESO INTERNACIONAL CAMBIO CLIMÁTICO Y DESARROLLO SOSTENIBLE

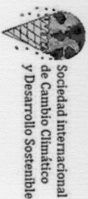
Certificamos que **Ranulfo Gómez-Bravo, Verónica Martínez-Miranda, Violeta Lugo-Lugo, Ivonne Linares Hernández, Abraham Benavidez, Pablo Romanazzi** han participado del presente Congreso Internacional en carácter de **Ponentes** del póster denominado **"CAPTURA SUSTENTABLE DEL DIÓXIDO DE CARBONO EN LOS LIXIVIADOS DE UN RELLENO SANITARIO."**

La Plata, 14 al 16 de septiembre de 2016.

Dr. Claudio Barbeito
Decano de la Facultad de Cs. Veterinarias
Universidad Nacional de La Plata

Dr. Oscar Roberto Linzitto
Presidente de la Comisión Internacional de
Cambio Climático y Desarrollo Sostenible





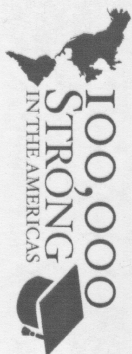
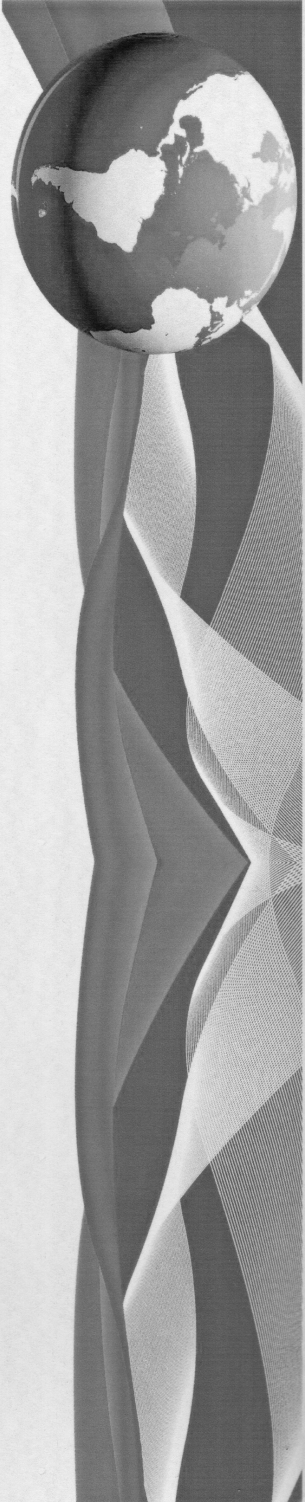
V CONGRESO INTERNACIONAL CAMBIO CLIMÁTICO Y DESARROLLO SOSTENIBLE

Certificamos que **Ranulfo Gómez-Bravo, Verónica Martínez-Miranda, Violeta Lugo-Lugo, Ivonne Linares Hernández, Abraham Benavidez** han participado del presente Congreso Internacional en carácter de **Ponentes del póster** denominado **“SOLUCIONES GLOBALES PARA VERTEDEROS LOCALES A TRAVÉS DEL APRENDIZAJE Y SERVICIO ESTUDIANTIL”**

La Plata, 14 al 16 de septiembre de 2016.

Dr. Claudio Barbeito
Decano de la Facultad de Cs. Veterinarias
Universidad Nacional de La Plata

Dr. Oscar Roberto Linzitto
Presidente de la Comisión Internacional de
Cambio Climático y Desarrollo Sostenible



Otorga la presente

CONSTANCIA

a **Ranulfo Gómez Bravo**

Por su participación en el marco del proyecto "*Bridging The Americas: Promoting global solutions of local landfill problems through student service and learning*" llevado a cabo del 4 al 8 de abril del 2016, Toluca, Estado de México.



Dr. Daurvy García Pulido
Coordinador del CIRA

Dr. Abraham D. Benavides
Responsable UNT

Dra. Verónica Martínez Miranda
Responsable UAEMéx

10. Anexo 1. Cálculo de CO₂ libre

$$(CO_2)_{libre} = 9.7 \times 10^{10} [H^+] \left(\frac{\frac{Alc}{50,000} + [H^+] - \frac{10^{-14}}{[H^+]}}{1 + \frac{11.22 \times 10^{-4}}{[H^+]}} \right) \frac{mg}{L} CaCO_3$$

Considerando un valor de pH 8.2 de la muestra se tiene:

$$CO_2 \text{ libre} = 0.00047 \text{ mg /L como } CaCO_3$$

Re-expresado como CO₂:

$$CO_2 \text{ Libre} = 0.00047 \frac{mg \text{ } CaCO_3}{L} \times \frac{44.01 \text{ mg de } CO_2}{100.08 \text{ mg } CaCO_3}$$

$$CO_2 \text{ libre} = 0.00021 \text{ mg /L como } CO_2$$

El CO₂ libre ahora expresado como ácido carbónico:

$$H_2CO_3 = 0.00021 \frac{mg \text{ } CO_2}{L} \times \frac{62.02 \text{ mg } H_2CO_3}{44.01 \text{ mg } CO_2}$$

$$H_2CO_3 \text{ libre} = 0.00031 \text{ mg/L}$$

11. Anexo II. Definiciones

Ánodo de alto sobre voltaje de oxígeno (high oxygen overvoltage). Así se define esta condición de una débil interacción de los radicales hidroxilos generados electrolíticamente, sobre la superficie del ánodo de material electro catalítico, que genera una menor actividad electroquímica hacia la evolución de oxígeno y más alta reactividad hacia la oxidación orgánica. En general las reacciones de oxidación anódica van acompañadas por transferencia del oxígeno del agua a los productos de la reacción en la región de transferencia de oxígeno electroquímico (RTOE).

FCA, Celda Fenton Corrosiva. Así nombra Bu et al. (2010) al proceso galvánico con material viruta de hierro y carbón activado granular, al que le inyecta aire para la generación de H_2O_2 in situ. Este tratamiento lo aplicó para el tratamiento de un lixiviado proveniente de un vertedero de RSU de aprox. 4 años de uso.

IME, Proceso de Microelectrolisis Interior. Es definido como una variante de la electrocoagulación basado en el uso de celdas Galvánicas formadas entre granos o partículas de hierro y carbón. Sus principales procesos son la disolución del hierro (Fe^{2+}) en el ánodo y la evolución de H_2 en el cátodo. Los hidróxidos ferrosos y férricos formados remueven los contaminantes, además de la adsorción en el carbón (Siras y Brillas, 2012).

BEF, Proceso Bio-Electro Fenton. Sistema bioelectroquímico que produce electricidad a partir de la descomposición microbiana de residuos orgánicos y oxidación electro-Fenton que sintetiza H_2O_2 in situ en la cámara catódica seguido de la producción de radicales $\cdot OH$ en presencia de catalizador de Fe (Hassan et al., 2017).